

INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI

FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

2

Coordonator: Conf. dr. chimist Alexandru Nacu

Conf. dr. RALUCA MOCANU

Șef lucr. dr. FLORICA MATEI

Șef lucr. dr. TINCA ONOFREI

Șef lucr. dr. DOINA BÂLBĂ

Șef lucr. dr. MARIA GĂBURICI

Șef lucr. dr. VIORICA DULMAN

Șef lucr. dr. CATINCA SIMION

Asist. dr. EUGENIA DONIGA

CHIMIE ANALITICĂ ȘI ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ

— Manual de lucrări practice —

Volumul II

Metode electroanalitice. Metode optice

Iași — 1988

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Coordonator : Conf.dr.chimist ALEXANDRU MACU

Conf.dr. Baluca Mocanu

Sef lucr.dr. Tincea Onofrei

Sef lucr.dr. Maria Găburici

Sef lucr.dr. Catinca Simion

Sef lucr.dr. Florica Matei

Sef lucr.dr. Doina Bilbă

Sef lucr.dr. Viorica Dulman

Asist.dr. Eugenia Doniga

CHIMIE ANALITICA SI ANALIZA INSTRUMENTALA

- Manual de lucrări practice -

Volumul II

METODE ELECTROANALITICE . METODE OPTICE

- Pentru uzul studenților -

- 1988 -

11. METODE POTENTIOMETRICE

11.1. Generalități	1
11.2. Electrode. Potențial de electrod	2
11.3. Celule electrochimice	3
11.4. Celule potențiometrice	4
11.5. Măsurarea f.e.m. a celulei	5
11.5.1. Metoda compensației	5
11.6. Electrozi folosiți în potențiometrie	8
11.6.1. Electrozi de specie întâi	8
11.6.2. Electrodele de hidrogen	9
11.6.3. Electrodele de argint	10
11.6.4. Electrodele de mercur	10
11.6.5. Electrozi de specie a doua	11
11.6.5.1. Electrodele de argint-clorură de argint	11
11.6.5.2. Electrodele de mercur-clorură mercurbază (calomel)	12
11.7. Electrozi redox.	13
11.8. Electrozi membrană (E.M.)	14
11.8.1. Electrodele de sticlă	18
11.9. Potențiometrie directă. pX-metrie	22
11.9.1. Determinarea potențiometrică directă a pH-ului. pmetria.	22
11.9.2. Măsurarea practică a pH-ului.	24
11.9.3. Progrese recente în tehnica măsurării pH-ului	26
11.9.4. Determinarea potențiometrică directă a concentrației ionului fenolat	26
11.9.5. Analiza potențiometrică directă a microprobelor. Determinarea ionului clorură.	28
11.9.6. Determinarea potențiometrică a concentrației ionului Ni^{2+} , folosind electrodele CN selectiv	31
11.10. Titrări potențiometrice	34
11.10.1. Curbe de titrare	34
11.10.2. Titrări potențiometrice cu electrozi redox	37
11.10.3. Determinarea potențiometrică a unor substanțe cu caracter acid și bazic cu ajutorul electrodelelor cu membrană de sticlă (titrare pH- metrică).	41

11.10.4.	Determinări potențimetrice prin reacții de precipitare	44
12.	<u>METODE POLAROGRAFICE</u>	
12.1.	Generalități	47
12.2.	Determinări polarografice	57
12.2.1.	Determinarea polarografică a zincului	57
12.2.2.	Determinarea polarografică a Cu și Zn^{2+} din alamă	59
12.2.3.	Determinarea polarografică a acizilor halogenați	60
12.2.4.	Determinarea polarografică a acidului ascorbic	65
13.	<u>TITRARE AMPEROMETRICA</u>	
13.1.	Generalități	67
13.2.	Aparatură	68
13.3.	Determinări amperometrice	72
13.3.1.	Determinarea Fe^{2+} prin titrare amperometrică cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	73
13.3.2.	Determinarea ionului Pb^{2+} prin titrare cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	73
13.3.3.	Determinarea ionului SO_4^{2-} prin titrare cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	73
14.	<u>METODE CONDUCTOMETRICE</u>	
14.1.	Generalități	74
14.2.	Electrozi și celule de conductibilitate	76
14.3.	Titrați conductometrice. Curbe de titrare	78
14.3.1.	Determinarea acizilor tari prin titrare cu baze tari	79
14.3.2.	Determinarea acizilor slabi prin titrare cu baze tari	80
14.3.3.	Determinarea amestecurilor de acizi sau baze	82
14.3.4.	Determinarea acizilor poliprotici	83
14.3.5.	Titrare prin reacții de precipitare	85
14.3.6.	Determinarea unui amestec de Ba^{2+} și Pb^{2+}	86
14.3.7.	Determinarea fenolului prin titrare conductometrică în înaltă frecvență în mediu de acetonă	88

18.3.1. Determinarea Mn(II)	150
18.3.2. Determinarea fierului prin metoda cu 2,2'-dipiridil	152
18.3.3. Determinarea fierului cu l-lefenantrolină	155
18.3.4. Determinarea cobaltului cu sare nitrozo-R	156
18.3.5. Determinarea compoziției unor complecși	157

19. TITRARI SPECTROFOTOMETRICE

19.1. Generalități, principiul metodei	160
19.2. Dispozitivul pentru titrarea spectrofotometrică	162
19.3. Titrarea fotometrică a Cu(II) cu soluție de complexon III	164
19.4. Determinarea amestecului de Bi^{3+} și Cu^{2+} cu complexon III	167
19.5. Determinarea amestecului de Fe^{3+} și Cu^{2+} cu complexon III	169

20. FLUORIMETRIA

20.1. Generalități. Principiul metodei	171
20.2. Aparatură și dispozitive	173
20.3. Determinări fluorimetrice	175
20.3.1. Determinarea fluorimetrică a aluminiului cu morină	175
20.3.2. Determinarea fluorimetrică a fluorurilor	
20.3.3. Determinarea fluorimetrică a alumiului cu oxină	

21. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ (IR)

21.1. Generalități	179
21.2. Aparatura	188
21.3. Studiul substanțelor prin spectrometrie IR	190
21.3.1. Metodologia de interpretare a spectrelor IR	191
21.3.2. Determinarea purității produselor	194

22. SPECTROMETRIA DE REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

(^1H -RMN și ^{13}C -RMN)

22.1. Generalități	196
22.2. Spectrul RMN. Deplasarea chimică	200
22.2.1. Intensitatea semnalelor în spectrul ^1H -RMN	202
22.3. Aparatura utilizată în ^1H -RMN	208
22.4. Utilizări ale spectrometriei ^1H -RMN și ^{13}C -RMN	209
22.5. Interpretarea unui spectru RMN	211

23. SPECTROMETRIA CU RAZE X

23.1. Generalități	214
23.2. Aparatura utilizată în analiza cu raze X	218
23.3. Determinări prin fluorescență cu raze X	222
23.3.1. Determinarea iodului din solu- țiile de prelucrare fotografică prin analiză de fluorescență X	226
23.3.2. Determinarea fierului, cromului și nichelului din oțeluri prin analiză de fluorescență X în probe de soluție.	228
23.3.3. Determinarea nichelului din probe de petrol prin fluores- cență de raze X (metoda standar- dului intern).	230

24. METODE BAZATE PE DIFUZIA LUMINII. DETERMINARI NEFELOMETRICE ȘI TURBIDIMETRICE

24.1. Generalități, principiul metodei	231
24.2. Aparatura	233
24.3. Determinări turbidimetrice	235
24.3.1. Dozarea turbidimetrică a ionu- lui sulfat din apa potabilă și industrială	235

ANEXE	237
-----------------	-----

BIBLIOGRAFIE	243
------------------------	-----

11. METODE POTENTIOMETRICE

11.1. Generalități

Metodele potențimetrice se bazează pe măsurarea diferenței de potențial între doi electrozi imersați în soluția de analizat. Pentru această măsurare sînt necesare : un electrod indicator , un electrod de referință și un dispozitiv pentru măsurarea potențialului , numit potențiomtru .

După modul de determinare a concentrației speciei ionice se deosebesc : potențimetria directă și titrările potențimetrice.

În cazul potențimetriei directe se măsoară direct potențialul de electrod ce apare între un electrod indicator și un electrod de referință .

În titrările potențimetrice sau potențimetria indirectă se măsoară variația f.e.m. a celulei în funcție de modificarea concentrației electrolitilor la adăugarea unui titrant.

În funcție de curentul ce străbate celula se deosebesc :

a) potențimetrie în curent zero (statopotențimetrie sau potențimetrie) ;

b) potențimetria în curent. În cazul cînd reacția de electrod ajunge greu la echilibru , stabilirea acestuia se obține lăsînd să treacă un curent prin soluție. Se aplică un curent slab de ordinul miliamperilor care polarizează unul sau ambii electrozi . Se poate folosi și curentul alternativ cînd variațiile de potențial sînt determinate de variațiile de impedanță ale sistemului .

Măsurîndu-se forța electromotoare a celulei formate din cei doi electrozi se poate determina concentrația speciei ionice față de care electrodul indicator este sensibil. Potențialul unui electrod este o funcție de mai mulți parametri :

$$E = f (a, i, T, p, s, d, \mu, \gamma, \dots)$$

în care :

- E - potențialul de electrod ;
 a - activitatea speciei ionice măsurate ;
 i - curentul ce trece prin electrod ;
 T - temperatura absolută ;
 s - suprafața electrodului ;
 δ - grosimea stratului de soluție ;
 z - forța ionică .

Dacă $i = 0$ și ceilalți factori , în afară de activitate sînt constanți , relația devine :

$$E = f(a)$$

11.2. Electrod. Potențial de electrod .

Electrodul se definește ca sistemul constituit dintr-un conductor electronic (metal, conductor de ordinul I), interfața care-l separă de un conductor electrolitic (ionic, conductor de ordinul II) și electrolitul din imediata lui vecinătate . Prin interfață, care formează o suprafață de discontinuitate, se realizează un schimb de electroni între metal și ioni electrolitului .

Să considerăm o plăcuță de metal M , cufundată în soluția ionilor săi, M^{n+} . La interfață se stabilește echilibrul:



a cărei poziție este determinată de natura și proprietățile metalului și a soluției în care este introdus .

Echilibrul se atinge atunci cînd diferența de potențial chimic dintre atomii din metal și ioni din soluție este compensată de diferența de potențial electric, E , dintre cele două faze. Diferența de potențial electric , E , la care se stabilește acest echilibru se numește potențial de electrod.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg [M^{n+}]$$

sau , în general, pentru echilibru :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

După înlocuirea constantelor corespunzătoare și trecerea de la logaritmi naturali la zecimali se obține :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

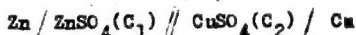
Pentru un electrod dat, primul termen al acestei relații este constant și se numește potențial normal de electrod. Se definește ca fiind potențialul electrodului cufundat în soluția în care activitatea formei oxidate este egală cu activitatea formei reduse .

11.3. Celule electrochimice

Fenomenele electrochimice au loc într-un sistem format din electrozi în contact cu soluția de electrolit, sistem ce se numește celulă electrochimică. Dacă celula convertește energia chimică în energie electrică se numește celulă galvanică . Dacă celulei i se furnizează din exterior energie celula se numește electrolitică .

Pentru a nu se face confuzii la interpretarea f.e.m. a celulei și a procesului electrochimic se recomandă :

- termenul de potențial de electrod trebuie să se refere la semireacția de reducere ;
 - semicelula pe care au loc procese de reducere cantitative constituie catodul și are semnul(+), iar semicelula pe care au loc procese de oxidare constituie anodul și are semnul(-).
 - pentru reprezentarea unei celule electrochimice se folosește o schemă simplificată :
- De exemplu : pentru celula $Zn-ZnSO_4$; $Cu-CuSO_4$ se va reprezenta :

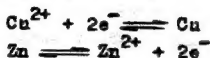


unde C_1 și C_2 - concentrația sărurilor . Anodul se reprezintă de obicei în stînga . Linia verticală semnifică separarea a două faze, iar cele două linii verticale semnifică separarea celor două semicelule de o parte și de alta a unei punți de sare .

Potențialul unei celule galvanice se calculează din diferența celor două semicelule :

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catod}} - E_{\text{anod}}$$

unde E_{catod} și E_{anod} reprezintă potențialele de electrod a celor două semireacții redox :



Dacă se obține o valoare pozitivă pentru $E_{\text{celulă}}$ aceasta înseamnă că reacția :



are loc de la sine, celula fiind de tipul galvanic .

Dacă se obține o valoare negativă pentru $E_{\text{celulă}}$ aceasta înseamnă că reacția :



nu are loc de la sine și pentru a avea loc este necesară imprimarea unei tensiuni exterioare .

11.4. Celule potențiometrice

În potențiometrie se determină f.e.m. a unei celule care se poate reprezenta astfel :

Electrod indicator	Soluție de cercetat	Sistem electro- litic	Electrod de referință
E_I			E_R

Electrodul indicator constituie sursa de semnal, avînd rol de anod ; potențialul său variază în funcție de compoziția soluției ce-l înconjoară conform relației lui Nernst .

Potențialul celulei măsurat (E_x) se obține din relația :

$$E_x = E_R - E_I + E_j + iR$$

Deoarece valorile E_j și iR sînt de obicei neglijabile relația se mai poate scrie simplificat :

$$E_x = E_R - E_I$$

În cazul cînd electrodul indicator are rol de catod re-
lația devine :

$$E_x = E_I - E_R$$

11.5. Măsurarea f.e.m. a celulei

Tensiunea furnizată de pilă atunci cînd circuitul exte-
rior este deschis ($I = 0$) poate fi măsurată :

- direct , cu ajutorul voltmetrelor electronice ;
- indirect și mai exact , prin metoda compensației
(C. Poggendorf și Du Bois Reymond)

11.5.1. Metoda compensației

Figura 11.1. ilustrează principiul măsurării f.e.m.
prin metoda compensației (opoziției) .

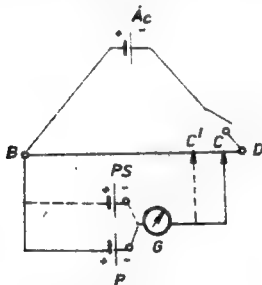


Figura 11.1.

Măsurarea f.e.m. prin metoda
compensației

Un acumulator Ac, men-
ține o diferență de po-
tențial de-a lungul firu-
lui calibrat și omogen ,
BD ; pila P a cărei f.e.m.
urmează a fi determinată
este legată în circuit
astfel încît propria sa
f.e.m. să se opună f.e.m.
a acumulatorului. Cu aju-
torul cursorului C, se
caută o poziție pentru
care galvanometrul G ,
nu înregistrează trecerea
curentului electric .

În această poziție f.e.m. a pilei , E_p , este echilibra-
tă de căderea de potențial dintre punctele B și C , proporție-
nală cu lungimea firului calibrat. Deoarece f.e.m. a acuma-
latorului variază în timp, se înlocuiește celula de cercetat cu
o celulă standard , PS , caracterizată prin valori reproduc-
tibile și bine determinate ale f.e.m. Se deplasează din nou curso-
rul C pentru a găsi poziția pentru care galvanometrul nu indică

trecerea curentului electric. Noua poziție a cursorului C' , corespunde echilibrării dintre f.e.m. a acumulatorului E_{Ac} și f.e.m. a celulei standard, E_{PS} . Se stabilesc proporțiile

$$\frac{E_{Ac}}{E_P} = \frac{BD}{BC} \quad \text{și} \quad \frac{E_{Ac}}{E_{PS}} = \frac{DB}{BC'}$$

din care se obține :

$$\frac{E_P}{E_{PS}} = \frac{BC}{BC'}$$

respectiv :

$$E_P = E_{PS} \cdot \frac{BC}{BC'}$$

În practică se folosesc acumulatori, astfel aleși încît forța lor electromotoare să fie superioară lui E_P . Drept element de zero se folosește un galvanometru de mare sensibilitate (10^{-7} - 10^{-11} A) .

În potențiometrele folosite curent pentru determinarea f.e.m., firul calibrat este înlocuit cu rezistențe calibrate RC , legate în serie cu un fir glisor FG. Schema de principiu a unui asemenea potenționmetru este redată în figura 11.2.

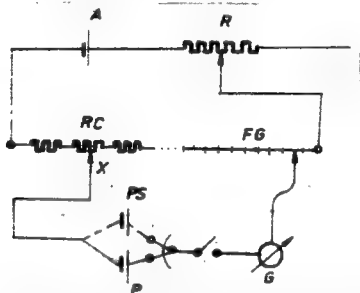
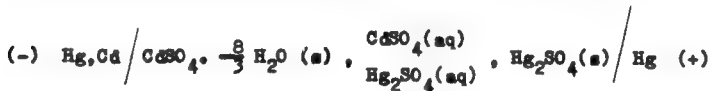


Fig. 11.2. Schema de principiu a unui potenționmetru compensator

Căderea totală de potențial se poate ajusta cu ajutorul rezistenței reglabile R și compensarea se realizează prin aducerea la zero a galvanometrului G, avînd în circuit e dată pila P și apoi celula standard PS .

Celulele standard, folosite pentru compararea unor f.e.m. sau pentru calibrarea unor circuite de măsură a f.e.m. se caracterizează prin valori reproductibile și bine determinate ale f.e.m. Unanim acceptată este celula Weston (figura 11.3.), care are următoarea alcătuire :



Electrozii sînt de mercur și respectiv amalgam de mercur cu un conținut de 12, 13 % Cd . Ei sînt în contact cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu și sulfat mercurous, comună . Cristalele de sulfat mercurous acoperă electrodul pozitiv de mercur, iar cele de sulfat de cadmiu se află deasupra ambilor electrozi. Caracterul saturat al soluției de electroliti se opune polarizării celulei la trecerea unor curenți de mică intensitate .

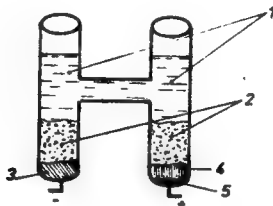
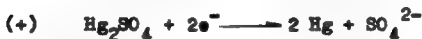
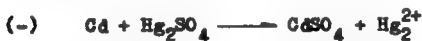


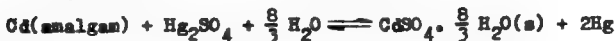
Fig. 11.3. Schema unei celule Weston

1. Soluție saturată de CdSO_4 și Hg_2SO_4 ; 2. $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, solid ; 3. Cd, Hg ; 4. Hg + Hg_2SO_4 , solid ; 5. Hg

La cei doi electrozi au loc reacțiile :



Reacția totală ce are loc în celulă este :



f.e.m. a celulei Weston este, la 25 °C , 1,0185 V .

În cazul în care în alcătuirea celulei intră electrozi cu rezistență interioară foarte mare (rezistența electrozilor de sticlă este de aproximativ 30-100 M Ω) galvanometrele nu mai sînt suficient de sensibile pentru a putea fi folosite ca instrumente de zero. În asemenea cazuri, f.e.m. se determină cu voltmetre electronice .

11.6. Electrozi folosiți în potențimetrie

În potențimetrie sînt folosiți electrozi reversibili , adică electrozi pe care se stabilesc reacții electrochimice de echilăbru . Sînt posibile numeroase clasificări ale acestor electrozi .

I. Din punct de vedere funcțional , deosebim electrozi indicatori sau de lucru și electrozi de referință .

II. Natura speciei în raport cu care electrodul este reversibil permite clasificarea în :

- electrozi reversibili în raport cu ioni de hidrogen;
- electrozi reversibili în raport cu ioni metalelor ;
- electrozi reversibili în raport cu anionul unei sări greu solubile ;
- electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil .

III. Cele mai reprezentative tipuri de electrozi diferențiate în funcție de natura sistemului electrochimic sînt : electrozi de specia întâi, electrozi de specia a doua, electrozi de specia a treia, electrozi redox, electrozi cu membrană.

Vom prezenta în cele ce urmează, cei mai des utilizați electrozi în spiritul acestui ultim criteriu, ce permite un mai înalt grad de generalitate .

11.6.1. Electrozi de specia întâi

Fac parte din această categorie electrozii alcătuiți din metalul propriu zis M, introdus în soluția ionilor săi, M^{n+} . Lanțul electrochimic al semicelulei astfel alcătuite, este :



Potențialul este determinat de reacția electrochimică :



și are valoarea :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+}$$

Elementele metaloidice în contact cu anionii respectivi formează de asemenea electrozi de specie întâi. În aceste sisteme, un metal inert este utilizat pentru a asigura transferul de electroni.

11.6.2. Electrodul de hidrogen

Este alcătuit (figura 11.4.) dintr-o placă platinată

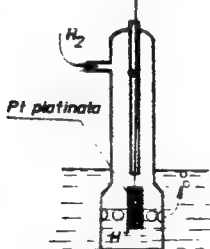


Fig. 11.4.

Electrodul de hidrogen

introdusă într-o soluție a ionilor H^+ , saturată, prin barbetare, cu hidrogen molecular :



Reacția care are loc la electrod :



generează potențialul exprimat de relația :

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

unde p_{H_2} este presiunea parțială a hidrogenului .

Pentru o presiune parțială a hidrogenului gazos constantă și egală cu 1 atm ecuația devine :

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Prin convenție , potențialul standard al electrodului de hidrogen este considerat egal cu zero și constituie etalonul primar al tuturor măsurătorilor potențiometrice. Relația devine :

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Asociat cu un electrod de referință, electrodul de hidrogen joacă rol de electrod indicator; atunci când activitatea H^+

este constantă $a_{H^+} = 1$, poate fi folosit ca un foarte convenabil electrod de referință : $E_H = 0$; f.e.m. = E_1 . Este cunoscut sub numele de electrod normal de hidrogen, E.N.H.

11.6.3. Electrodul de argint

Se compune dintr-un fir de argint în contact cu ioni săi :



Reacția de electrod :

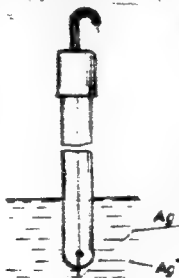


determină apariția potențialului dat de relația :

$$E = E^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

$$E = 0,7995 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

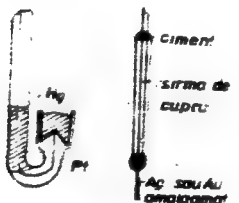
Fig.11.5.
Electrodul de
argint



Se folosește ca electrod indicator în analizele potențimetrice ale sistemelor ce conțin ioni de argint.

11.6.4. Electrodul de mercur

Peste funcționează ca electrod indicator atât pentru ioni Hg^{2+} cât și pentru ioni Hg_2^{2+} :



În contact cu ioni Hg^{2+} electrodul are potențialul

$$E = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,029 \lg a_{Hg^{2+}}$$

$$E^0_{Hg^{2+}/Hg} = 0,854 V$$

Fig. 11.6.

Electrodul de mercur

Analog poate fi scrisă expresia :

$$E = E^{\circ} \text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg} + 0,029 \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

$$E^{\circ} \text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg} = 0,789 \text{ V}$$

11.6.5. Electrozi de specie a doua

Un electrod de acest tip se compune dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă, în soluția unei sări cu anion comun :



Electrodul este reversibil în raport cu anionul comun

11.6.5.1. Electrodul de argint-clorură de argint

Țanțul său electrochimic este :



Se compune (figura 11.7.) dintr-o sîrmă de argint, pe care s-a depus electrolitic un strat de AgCl, introdusă într-o soluție de KCl saturată cu AgCl

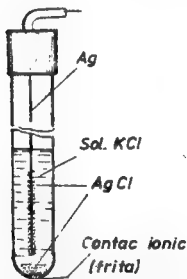


Fig. 11.7.

Electrodul de argint - clorură de argint

Pe electrod are loc reacția :



ceea ce face ca potențialul de electrod să depindă de activitatea ionilor clorură, conform relațiilor :

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} (\text{aparent}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Se utilizează ca electrod de referință. În soluție saturată de KCl (temperatura 25 °C) potențialul său este : + 0,2223 V (față de E.N.H.) .

11.6.5.2. Electrodul de mercur-clorură mercuroasă (Electrodul de calomel)

Este electrodul de referință cel mai des utilizat în măsurătorile potențiometrice curente. Se compune dintr-un strat de mercur, în contact cu calomel și o soluție de KCl , saturat cu calomel (figura 11.8.) .



Electrodul funcționează pe baza reacției electrochimice:



potențialul său fiind exprimat în relațiile :

$$E = E^\circ_{2\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

$$E = E^\circ_{2\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$E = E^\circ_{2\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} (\text{aparent}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

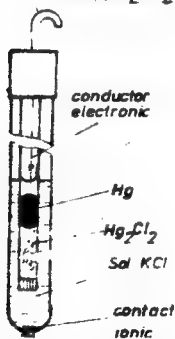


Fig. 11.8.

Electrodul de mercur-clorură mercuroasă (calomel)

Potențialul său va depinde de concentrația soluției de KCl folosite . Se folosesc soluții 0,1M, 1 M, 3,5 M sau, cel mai adesea, soluții saturate. Potențialul electrodului saturat la 25 °C este : 0,2412 V față de E.N.H. Se cunosc și electrozi de specie a II-a care conțin în lanțul lor electrochimic, nu o substanță greu solubilă , ci o combinație complexă a metalului:



Prin L am notat ligandul combinației complexe .

Potențialul său are expresia :

$$E = E^\circ - \frac{n RT}{n F} \ln [L]$$

unde :

n - este numărul de coordinare al combinației complexe;

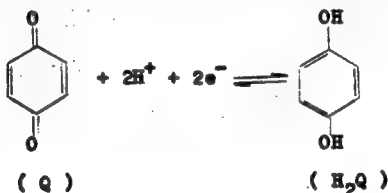
n - este numărul de electroni schimbați în procesul de electrod .

Electrodul este deci reversibil în raport cu ligandul și se poate utiliza pentru determinarea concentrației acestuia .

11.7. Electrozi redox

Sînt sisteme alcătuite dintr-un metal inert în contact cu un sistem redox, în care ambele forme sînt solubile. Cel mai folosit metal inert este platina. Se poate folosi și aurul .

Reprezentativ este electrodul de chinhidronă , alcătuit dintr-o placă de metal inert introdusă într-o soluție saturată de chinhidronă, un amestec echimolar de chinonă și hidrochinonă . Pe suprafața platinei se stabilește echilibrul :



generînd un potențial exprimat prin relația :

$$E = E^\circ_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}}$$

Deoarece $a_{\text{Q}} = a_{\text{H}_2\text{Q}}$

$$E = E^\circ_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

88.

$$E = 0,6994 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

$$E = 0,6994 - 0,059 \text{ pH}$$

Electrodul este reversibil în raport cu ionii de hidrogen .

Practic, se realizează prin introducerea în soluția de cercetat a câtorva centigrame de chinhidrenă și a plăcii de metal inert .

11.8. Electrozi membrană (E.M.)

Primii ani ai veacului nostru aduc în laboratoarele de analiză un nou instrument : membrana potențimetrică .

În esență, ea este orice fază neapcască (solidă sau lichidă) interpusă între două soluții apoase, cu care interacționează generînd un potențial electric .

Ansamblul format din membrană și cele două soluții , suportul lor și sistemul de preluare a potențialului generat (figura 11.9.) constituie electrodul membrană .

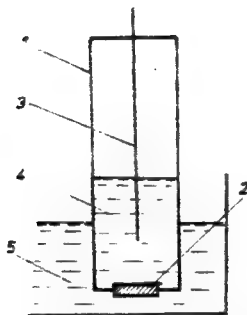


Figura 11.9.

Schema constructivă a unui electrod membrană .

- 1.-corpul electrodului, realizat din sticlă sau material plastic;
- 2.- membrana ;
- 3.- electrod de referință intern, cu rol de preluare a potențialului;
- 4.- soluție internă ;
- 5.- soluție externă;

Natura membranei permite clasificarea E.M. în :

1. E.M. solizi

- cu membrană de sticlă
- cu membrană precipitat

monocristal
cristale comprimate
cristale încorporate într-o matrice inertă

2. E.M. lichizi

Deși se cunoaște un număr impresionant de electrozi membrană (tabelul 11.1.), mecanismul lor de funcționare nu este pe deplin cunoscut și nu s-a putut elabora o teorie unitară privind apariția potențialului de membrană .

Două procese sînt unanim acceptate și verificate experimental pentru toate tipurile de membrane :

1. echilibrul de schimb ionic între stratul superficial al membranei și soluția cu care vine în contact ;
2. conductibilitatea electrică a membranei

Un electrod membrană poate fi reprezentat schematic prin lanțul electrochimic :

Electrod de referință intern	Soluția apoasă a ionului i (concentrație fixă)	Membrana	Soluția apoasă a ionului i (concentrație variabilă)
	Faza 3	Faza 2	Faza 1

Potențialul acestui electrod este exprimat de o relație de tip Nernst :

$$E_m = E_m^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i (1)}{a_i (3)}$$

Considerînd constantă concentrația ionului i în soluția internă - faza 3 - relația devine :

$$E_m = E_m^{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

unde $E_m^{0'}$ este constanta electrodului și reprezintă suma tuturor potențialelor care apar de-a lungul lanțului electrochimic , exceptînd interfața membrană - soluție de analizat. z_i este sarcina ionului .

Tabelul 11.1. Electrozi cu membrană solidă și principalele lor caracteristici

Specia ionică detectată	Tipul de membrană Compoziția membranei	Domeniul de concentrație (mol. dm ⁻³)	Domeniul de pH	Interferențe
F ⁻	Monocristal LaF ₃	1 - 10 ⁻⁶	0 - 11	HO ⁻
I ⁻	Cristalină omogenă	1-5.10 ⁻⁸	0 - 14	S ⁻²
Br ⁻	Cristalină omogenă	1-5.10 ⁻⁶	0 - 14	S ⁻²
S ⁻²	Cristalină omogenă Ag ₂ S	1 - 10 ⁻⁷	0 - 13	-
CN ⁻	Cristalină omogenă Ag ₂ S+AgCN	10 ⁻² -10 ⁻⁶	3 - 14	S ⁻²
Ag ⁺	Cristalină omogenă(Ag ₂ S)	1 - 10 ⁻⁷	0 - 14	Hg ²⁺
Cu ²⁺	Cristalină omogenă Ag ₂ S-CuS	1 - 10 ⁻⁷	0 - 14	Ag ⁺ , Hg ²⁺
Cd ²⁺	Cristalină omogenă Ag ₂ S+CdS	1 - 10 ⁻⁷	1 - 14	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Pb ²⁺	Cristalină omogenă Ag ₂ S+PbS	1 - 10 ⁻⁷	2 - 14	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺

Tabelul 11.2. Electrozi cu membrană lichidă

Specia ionică detectată	Membrana
NO_3^-	crystal violet , violet de gențiană sau bromură de tetrafenilfosfonia în nitro- benzen sau în tetraclorețan
ClO_4^-	albastru de metilen în nitrobenzen
CrO_4^{2-}	crystal violet în nitrobenzen
Li^+	m - decanol
Cu^{2+}	difeniltiocarbazidă în cloroform
Ni^{2+}	$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{NiL}_2]$ în nitrobenzen, unde L = 5,6 ditiobenzo-8,6-ditiobenzo-7,8-fena- zină
picrat	picrat de tetrapentilamoniu în 2-nitro- toluen
acetat	acetat de metiltricaprilamoniu în 1-de- canol
Vitamina B ₁ (tiamina)	tetrafenilborat-tiamină în 1,2-diclor- etan sau nitrobenzen

11.8.1. Electrodul de sticlă

Electrodul de sticlă face parte din clasa electrozilor membrană, utilizarea lui bazându-se pe apariția unui potențial de membrană. Construcția lui este prezentată în figura 11.10.

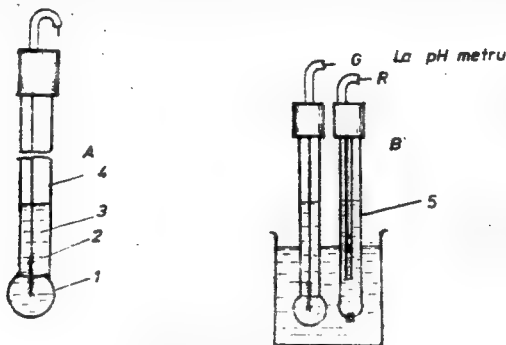


Figura 11.10

A. Electrodul de sticlă

1.- membrană de sticlă ; 2.- electrod de referință intern ; 3.- soluție de electrolit ; 4.-tub de sticlă.

B. Celula potențiometrică cu electrod indicator tip membrană de sticlă.

5.- electrod de referință extern

O sferă cu diametru mic, subțire de aproximativ 0,1 mm confecționată dintr-o sticlă specială reprezintă membrana , care este fixată la capătul inferior al unui tub de sticlă inactiv electrochimic. Sfera este plină cu o soluție de electrolit, soluție tampon sau soluție diluată de HCl .

Un electrod de referință intern are rolul de a prelua potențialul generat la introducerea electrodului în soluția de analizat .

Apariția potențialului de membrană poate fi explicată doar prin cunoașterea exactă a constituției și structurii sticlei. Ea este alcătuită în principal din SiO_2 și Na_2O , CaO și o cantitate nesemnificativă de oxizi metalici. Atomii de siliciu și oxigen, legați covalent, formează scheletul rigid al rețelei. Cationii metalelor alcaline sau alcalino - pămîntoase sînt menținuți prin forțe de valență secundară

în golurile rețelei rigide. Membrana devine activă după o etapă de condiționare - păstrarea în apă timp de câteva zile - când are loc formarea straturilor superficiale hidratate .

Este astăzi unanim acceptat că higroscopicitatea sticlei alături de rezistența sa electrică și durabilitatea în timp constituie factorii de performanță ai membranelor .

Pe măsura hidratării fiecăruia din straturile exterioare ale sticlei, la scheletul silicatic apar zone încărcate negativ și , de asemenea , cationi de sodiu (și un număr neînsemnat de ioni de hidrogen) care pot , relativ liber , să se deplaseze în stratul hidratat și să participe la procesul de schimb cu ionii de hidrogen din soluțiile exterioare :



Suprafața exterioară a sticlei, care participă efectiv la măsurarea pH-ului poate fi socotită un schimbător de ioni cu o sensibilitate mai mare afinitate față de H^+ , decît față de Na^+ sau alți cationi.

După această etapă, cînd suprafața exterioară a membranei este hidratată și stratul schimbător de ioni exterior se află cu precădere în forma hidrogen , electrodul poate fi considerat pregătit pentru utilizare .

Atunci cînd este introdus în soluția de analizat , la suprafața sa exterioară se stabilește rapid un potențial a cărei valoare depinde de concentrația ionilor H^+ din soluție .

Schematic celula se poate reprezenta :



a_1 = activitatea ionilor de H^+ ce se măsoară ;

a_2 = activitatea ionilor de H^+ din interiorul electrodului de sticlă .

$$E_s = K + 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}$$

$$\text{În care } E = E_{R \text{ int.}} - E_{R \text{ ext.}} + E_j$$

unde E_j = potențialul de joncțiune sau difuzie .

Activitatea a_2 se menține constantă și se poate introduce în constanta K

$$E = E_1 + 0,059 \lg a_1 \quad \text{sau}$$

$$E' = Q_1 - 0,059 \text{ pH}$$

În timpul măsurării E_{calomel} , $E_{\text{Ag AgCl}}$ și E_j se mențin constante, potențialul fiind funcție de a_1 și sensibilitatea membranei .

Caracteristicile membranelor de sticlă

Cele mai sensibile la măsurarea pH-ului sînt membranele de sticlă ce prezintă compoziția :

$$72 \% \text{ Na}_2\text{O} \quad ; \quad 1 \% \text{ CaO} \quad ; \quad 72 \% \text{ SiO}_2$$

Aceste sticle se numesc industrial Schott și Corning . Membranele de sticlă trebuie să prezinte următoarele proprietăți :

- sensibilitate la variația pH-ului ;
- rezistență electrică convenabilă ;
- higroscopicitate mare ;
- rezistență mecanică bună ;
- durabilitate în timp ;
- reproductibilitate .

Erori ce apar la măsurarea cu ajutorul membranelor de sticlă

Dependența liniară între f.e.m. și pH se respectă pentru electrozii de sticlă obișnuiți în domeniul de pH = 1 - 10 (figura 11.11.) ; electrozii confecționați din sticlă specială , cu ioni de litiu , pot funcționa normal pînă la pH = 13 .

Abaterea de la liniaritate în domeniul puternic alcalin se numește "eroarea alcalină" și poate fi ușor explicată prin existența în structura sticlei a ionilor alcalini

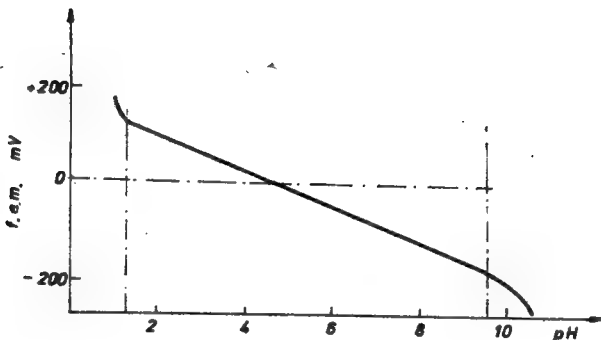


Figura 11.11.

sau alcaline-pămînteşi. Ea conduce la valori de f.e.m. mai mici decît valoarea adevărată .

" Eroarea de aciditate " este abaterea de la liniaritate la $pH < 1$ şi este mult mai puţin semnificativă în comparaţie cu eroarea alcalină.

Măsurătorile cu ajutorul electrodului de sticlă pot fi influenţate şi de apariţia potenţialului de asimetrie .

Dacă pe ambele feţe ale membranei se găsesc soluţii identice şi electrozi de comparaţie identici, diferenţa între cele două potenţiale ar trebui să fie egală cu zero . În realitate $E_1 - E_2 \neq 0$, datorită apariţiei potenţialului de asimetrie. Acest potenţial se modifică în timp şi apare datorită îmbătrînirii diferenţiate a celor două interfeţe ale membranei (interioară şi exterioară) . Pentru înlăturarea lui se face o calibrare periodică a electrodului cu o soluţie de pH cunoscut .

11.9. Potențiometria directă, pX-metria

În determinările potențimetrice directe, concentrația speciei analizate, λ , este calculată din valoarea potențialului unui electrod reversibil în raport cu această specie, electrod indicator λ -selectiv.

În principiu, dacă pentru specia de analizat X există un electrod indicator, pentru care se poate scrie:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg [X] f_X$$

măsurînd potențialul E și cunoscînd valoarea constantei E° și factorul de activitate f_X se poate calcula concentrația speciei λ . Potențialul E se obține măsurînd experimental f.e.m. a celulei potențimetrice și cunoscînd potențialul electrodului de referință, dar și potențialele de difuzie, E_j , care apar la joncțiunile lichid-lichid: $E = E_I + E_R + E_j$

În practică, determinarea directă a concentrației este o operație dificilă, în primul rînd pentru faptul că nu există o metodă sigură de determinare sau de eliminare a potențialelor de difuzie. De asemenea, sînt dificil de determinat și cunoscut valorile coeficienților de activitate. Aceste dificultăți motivează introducerea unor scări convenționale de pX, în care valorile pX sînt stabilite cu soluții standard.

11.9.1. Determinarea potențimetrică directă a pH-ului. pH-metria

Noțiunea de pH, folosită pentru a caracteriza concentrația ionilor de hidrogen în soluții apoase, a fost introdusă de Sørensen:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg [H^+] \cdot f_{H^+}$$

Deoarece, în cea obișnuit, coeficienții de activitate individuali nu pot fi determinați, pH-ul este definit în funcție de coeficientul mediu de activitate al electrolitului, f_{\pm} :

$$pH = -\lg E^+ f_{\pm}$$

Pentru determinarea pH-ului se folosește o celulă electre-

chimică, alcătuită dintr-un electrod indicator H^+ -selectiv și un electrod de referință. Poate fi folosit oricare din electrozii H^+ -selectivi menționați, dar ultimile generații de pH-metre apelează, aproape în exclusivitate, la electrodul de sticlă.

Teoretic din tensiunea electromotoare a celulei:

$$E_{\text{ref. ext.}} \left\| \left[H_3O^+ \right] = a_1 \right\| \begin{array}{c} \text{Membrană} \\ \text{sticlă} \end{array} \left\| \left[H_3O^+ \right] = a_2; [Cl^-], AgCl_{\text{sat}} / Ag \right\| E_{\text{electrod ref. internă}}$$

Electrod de sticlă

$$E = E^0 + \sum_{jk} \nu_{jk} (\nu_{jk} a_{H^+}) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Pentru determinarea activității ionului H^+ , practic potențialele de joncțiune nu pot fi nici determinate și nici calculate, se recurge la măsurarea electrometrică a pH-ului în mod comparativ, analizându-se cu aceeași celulă o soluție tampon cu pH cunoscut (pH_0) și apoi soluția cu pH necunoscut (pH_x). Prima parte a operației este de fapt o etalare a celulei, mai precis o măsurare a potențialului standard al celulei ($E^0 + e_j$). La această etalare a celulei potențialul standard se consideră invariabil. Pentru a evita eventualele erori, prevenite din modificarea în timp a potențialului standard, operația de etalare se repetă înaintea fiecărei serii de determinări. În felul acesta, prin metoda de măsurare se definește o valoare pH convențională:

$$pH_x = pH_0 + \frac{E_x - E_0}{2,303RT/F}$$

unde E_x și E_0 sînt tensiunile electromotoare ale celulei pentru soluția de cercetat x și pentru soluția etalen. Se poate considera că valoarea pH este o măsură suficient de precisă pentru a_{H^+} , atunci cînd, cu ajutorul aceleiași celule electrochimice, se compară soluții cu o tîrie ionică mare și constantă. În acest caz potențialele de difuzie și coeficientul de activitate rămîn practic constanți.

Alegerea aparatului necesare măsurării tensiunii electromotoare este legată de rezistența interioară a celulelor de pH utilizate. Celulele formate dintr-un electrod de referință și un electrod de hidrogen, de tipul electrod de chinhidronă au o rezistență interioară care nu depășește, de obicei, valoarea

$10^4 \Omega$. Tensiunea electromotoare a acestor celule poate fi măsurată cu ajutorul potențimetrelor obișnuite cu rezistență mică.

În cazul utilizării electrodului de sticlă, rezistența celulei de pH depășește, de obicei, valoarea de $M\Omega$. Pentru o măsurare exactă a tensiunii, curenții foarte slabi care străbat astfel de celule trebuie să fie amplificați. În acest scop au fost construite numeroase tipuri de instrumente numite "pH-metre".

Cele mai noi tipuri "pH-metrele cu deviație" sînt volt-metre electronice care permit determinarea directă a tensiunii electromotoare și deci a pH-ului, prin citirea indicațiilor instrumentului de măsură. Se numesc și pH-metre cu citire directă.

Dintre pH-metrele cele mai des utilizate sînt: pH-metrul MV; pH-metrul Radelkis; pH-metrul Radiometer; pH-metrul rămînesc tip pH-100.

11.9.2. Măsurarea practică a pH-ului

Celula electrochimică poate avea forme diferite (fig.11.13).

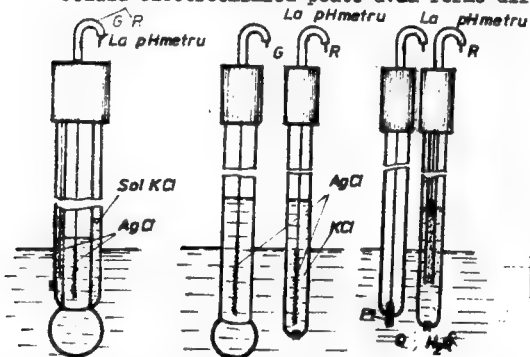


Fig. 11.13.
Celulă de măsurare
a pH-ului.

Între cei doi electrozi se conectează instrumentul de măsură - pH-metru - un milivoltmetru electronic, pe a cărui cadran sînt, de obicei, două scări, una de potențial (mV) și una de pH.

Măsurarea se efectuează prin etalonarea pH-metrului cu câteva soluții tampon standard (minimum două soluții), reglîndu-se aparatul astfel încît acul indicator al acestuia să arate pentru fiecare soluție valoarea pH cunoscută. După înțreducerea în celulă a soluției de analizat, se citește direct pe scara aparatului, valoarea pH-ului necunoscut.

Modul de lucru

- Se aduce pH-metrul în stare de funcționare, prin conectarea la rețea și se așteaptă câteva minute, pentru ca aparatul să intre în regim normal de lucru (vezi instrucțiunile de folosire a aparatului);
- Se spală celula și electrozii de trei ori cu apă distilată și se usucă apoi cu hirtie de filtru;
- Se introduce în celulă o soluție tampon etalon cu un pH cât mai apropiat de valoarea pH-ului soluției necunoscute. Temperatura acestei soluții se controlează și se aduce la valoarea la care se vor efectua măsurătorile. Se fixează butonul compensatorului de temperatură la valoarea respectivă și se introduc electrozii în celulă, făcând totodată legăturile la pH-metru;
- După ce se așteaptă un timp necesar, pentru ca electrozii să ajungă la temperatura soluției tampon din celulă se aduce pH-metrul în stare de funcționare și cu ajutorul butonului de reglare se aduce acul instrumentului la valoarea corespunzătoare pH-ului soluției tampon utilizate. Se repetă această operație cu noi porțiuni din soluția tampon, până când două citiri succesive diferă între ele cu mai puțin decât $\pm 0,02$ unități de pH;
- Se spală din nou celula și electrozii de trei ori cu apă distilată și se introduce în celulă o a doua soluție tampon etalon, diferită de prima și se citește pH-ul indicat de acul instrumentului, fără a schimba poziția butonului de reglare. Se reînlocuiește de câteva ori soluția tampon din celulă, până când două citiri consecutive nu mai diferă între ele cu mai mult decât $\pm 0,02$ unități de pH. Dacă acul instrumentului nu indică valoarea pH-ului celei de-a doua soluție tampon, acesta este adus la valoarea reală cu ajutorul butonului marcat "Funcția de electrod". La aparatele la care nu se poate face această a doua etalonare, se consideră suficient de precis cazul în care acul instrumentului se apropie de valoarea pH-ului indicat cu o eroare de max. $\pm 0,4$ unități de pH. Etalonarea trebuie repetată la intervale de timp scurte, mai ales în primele 10-20 zile de la punerea în funcțiune a electrozului de sticlă;
- Se spală din nou celula și electrozii, se usucă și în celulă se introduce soluția de analizat, citindu-se valoarea pH-ului indicată de instrument. Se înlocuiește soluția din celulă cu noi porțiuni din aceeași soluție, până când două citiri consecutive indică aceeași valoare cu o precizie de $\pm 0,0$ unități

de pH.

11.9.3. Progrese recente în tehnica măsurării pH-ului

Recentele realizări ale tehnologiilor de obținere a pH-metrelor conduc la două efecte majore:

1. Posibilitatea de a măsura pH-ul folosind aparate mici, de mare precizie, posibile de utilizat și în afara laboratorului.
2. Posibilitatea de a efectua măsurători într-o mare varietate de probe, direct în unități de concentrație, fără a mai fi necesară manipularea manuală a datelor.

Sînt, din ce în ce mai cunoscute, pH-metre și analizoare ionice tip creion și de buzunar.

11.9.4. Determinarea potențimetrică directă a concentrației ionului fenolat

Electrezii membrană ion-selectivi au pătruns în analiza organică relativ recent. Această rămînere în urmă față de domeniul anorganic este aproape generală și poate fi explicată, mai ales, prin complexitatea sistemelor organice și prin dificultatea elaborării unor metode de analiză, selectiv funcționale în amestecul unor substanțe cu structuri și caracteristici fizico-chimice apropiate.

Intr-o primă etapă, electrozi selectivi față de diferiți ioni anorganici au fost folosiți la determinarea respectivelor ioni existenți în structura unor substanțe organice sau rezultați în urma unor modificări chimice ale acestora. Ulterior au fost realizați electrozi pentru substanța organică, ea însăși.

Electrodul cu membrană lichidă fenolat selectiv

Electrodul fenolat-selectiv, reprezentat schematic în fig.11.14. este realizat pe baza unei soluții originale, elaborate în cadrul colectivului de Chimie Analitică din Iași.

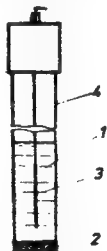


Fig.11.14.
Electrod
fenolat
selectiv.

Membrana lichidă, principala sa componentă este soluția în nitrobenzen a perechii de ioni cristal-violet-fenol. Drept suport al membranei se folosesc carbunele grafitat de calitate spectrală, prins la partea inferioară a unui tub de teflon. Membrana lichidă preia în cadrul soluției constructive adoptate și funcțiile soluției

interioare. Potențialul electric generat la interfața membră lichidă - soluția de analizat este preluat și transmis în circuitul electric cu un contact de oțel inoxidabil. Potențialul de electrod este măsurat la un milivoltmetru electronic față de un electrod de referință, tip electrod saturat de calomel. Dependența dintre tensiunea electromotoare a celulei electrochimice astfel realizate și activitatea ionului fenolat este exprimată prin relația:

$$E = \text{constant} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{fenolat}}$$

Determinarea potențimetrică directă a concentrației ionului fenolat. Metoda directă cu adaos de soluție etalon.

Varianța potențimetrică cu adaos de soluție etalon, conduce la rezultate de precizie superioară. Metoda constă în determinarea tensiunii electromotoare, E_1 , într-un volum bine determinat de soluție de analizat, V_1 , în care concentrația totală a ionului de determinat este C_1 :

$$E_1 = E_0 \pm S \log C_1 \quad ; \quad S = \frac{2,303 RT}{z_1 F}$$

După adăugarea unui mic volum de soluție etalon, V_0 , a cărei concentrație este C_0 (se recomandă ca $C_0 \sim 100C_1$), se realizează o nouă determinare de tensiune electromotoare, E_2 :

$$E_2 = E_0 \pm S \log \frac{V_1 C_1 + V_0 C_0}{V_1 + V_0}$$

Diferența:

$$E = E_2 - E_1 = \pm S \log \frac{V_1 C_1 + V_0 C_0}{C_1 (V_1 + V_2)}$$

se poate determina concentrația probei necunoscute, conform relației:

$$C_1 = \frac{C_0}{10^{\pm \Delta E / S} \left(1 + \frac{V_1}{V_0}\right) - \frac{V_1}{V_0}}$$

Semnul \pm se referă la determinarea speciilor cationice, respectiv anionice.

11.9.5. Analiza potențimetrică directă a microprobe- ler. Determinarea concentrației ionului clorură

În analizele potențimetrică obișnuite, volumul soluției de analizat, impus de geometria celulei și a celor doi electrozi, trebuie să fie cel puțin de ordinul mililitrilor. În unele domenii de aplicare a metodei, așa cum sînt: biologie, medicină, controlul medicamentelor, alimentație etc., determinarea potențimetrică trebuie realizată într-un volum mult mai mic. S-au confecționat în acest scop electrozi cu geometrii adecvate, tip microelectrod.

O celulă potențimetrică de acest tip folosește pClor-metrul RADEKIS OP-261, care poate realiza determinări de mare precizie în volume care nu depășește 70-100 ml.

Schema bloc a aparatului este reprezentată în fig.11.15.

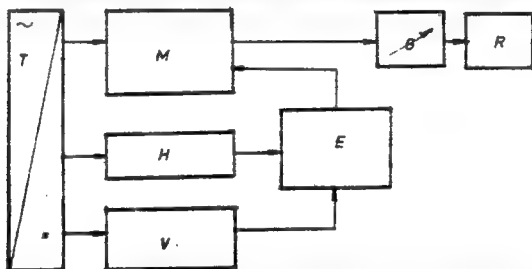


Fig.11.15. Schema bloc a pClor-metrului RADEKIS OP-261

T-bloc de alimentare de la rețea; V-pompă de vid; H-termostat; M-sistem de măsură; E-electrozi; G-aparat indicator; R-cuplaj pentru aparatul înregistrator (teleimprimator).

Electrodul indicator este de tip microcapilar, realizat pe cale electrolitică.

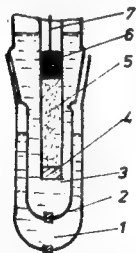
Fenomenele care au loc la interfață, atunci cînd este introdus în soluția ce conține ioni clorură, determină apariția unui potențial de electrod a cărei expresie este:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a$$

E^0 -constanta electrodului; Z -sarcina ionului clorură; a -activitatea ionilor clorură în stratul de soluție, aflat în imediata vecinătate a suprafeței electrodului (ion g/l).

Obişnuit, dependența liniară între potențialul de electrod și activitatea ionului se respectă în domeniul 10^{-4} - 10^{-1} iong/l. La valori mai mici ale activității apar abateri, datorate solubilizării clorurii de argint ce intră în alcătuirea membranei.

Deoarece potențialul electrodului nu poate fi măsurat direct, celula conține și un electrod de referință, tip electrod de calomel cu dublă joncțiune, realizat astfel pentru a preîntîmpina pătrunderea ionilor clorură din soluția de analizat în lanțul său electrochimic, deci pentru a-i asigura constanța potențialului în timpul determinărilor (fig. 11.16)



1-spațiu exterior pentru soluție tampon (KNO_3 1M); 2-filtru ceramic ce asigură contactul ionic între soluția exterioară și soluția interioară; 3-spațiu interior, conținând soluție saturată de KCl; 4-filtru ceramic ce asigură contactul ionic între electrodul propriu-zis și soluția interioară; 5-calomel; 6-mercur; 7-contact electric-fir de platină.

Fig. 11.16. Schema electrodului de calomel cu dublă joncțiune.

Potențialul unui astfel de electrod depinde numai de temperatură. Soluțiile sînt introduse în celula electrodului indicator cu ajutorul unui sistem de absorbție, acționat de o pompă de vid. Umplerea corectă (fără bule de aer) a celulei și a traseelor de legătură se urmărește vizual printr-o fereastră practică în corpul aparatului. Circuitul celulei de măsură se închide prin intermediul capilarei a, plină cu soluția de analizat, la introducerea acesteia în spațiul exterior al electrodului de calomel.

Tensiunea electromotoare a celulei astfel realizate are valoarea:

$$E = \text{constant} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}} = \text{constant} + \frac{RT}{F} p_{\text{Cl}}$$

Deoarece tensiunea electromotoare E , este o funcție liniară de valoarea p_{Cl} , aparatul este prevăzut cu o scală liniară de p_{Cl} , alături de o alta, în unități de $\text{iong Cl}^-/\text{l}$.

Determinarea constă în citirea directă a valorii p_{Cl} pe

scala corespunzătoare a instrumentului de măsură, după o anterioară etalonare a aparatului. Pentru etalonare se folosește soluții cu activitate cunoscută a ionului clorură și care au aceeași tărie ionică. În soluții de tărie ionică constantă, coeficienții de activitate sînt identici.

Modul de lucru. Înainte de folosire aparatul trebuie pregătit pentru determinare. În acest scop se absoarbe prin celulă aproximativ $0,5 \text{ cm}^3$ soluție $\text{KCl } 10^{-1} \text{ M}$ și apoi apă distilată. Se fixează temperatura de lucru, aleasă în funcție de natura probelor de analizat.:

- probe anorganice $20-25^\circ\text{C}$; lapte- 25°C ; sînge- 37°C .

Pentru etalonare sînt necesare două soluții ale ionului clorură ale căror concentrații diferă cu aproximativ un ordin de mărime. Atunci cînd există informații privind concentrația aproximativă a soluției de analizat, se recomandă ca una din soluțiile etalon să aibă concentrația cît mai apropiată de aceasta. În cazul în care nu există nici o informație despre concentrația probei necunoscute, etalonarea se face cu soluții în care concentrația ionului clorură este mai mare de 10^{-3} M .

Se aspiră prima soluție de etalonare în celulă, se conectează aparatul de măsură și cu ajutorul butoanelor de reglare grosieră și fină se aduce acul indicator la valoarea prescrisă. Se spală celula prin aspirare de apă distilată și se introduce o a doua soluție de etalonare. Dacă acul indicator nu indică valoarea pCl cunoscută, se acționează butonul de reglare notat "SLOPE".

Trebuie subliniat faptul că aparatul nu indică imediat tensiunea de echilibru, timpul de răspuns fiind mai lung sau mai scurt în funcție de caracteristicile probei analizate. Timpul de răspuns este scurt (aprox. 30 secunde) atunci cînd:

- concentrația ionilor clorură este mare (mai mare de 10^{-3} M);
- tăria ionică a soluției este mare;
- temperatura probei nu diferă mult de temperatura de termostatare a aparatului.

După cea de-a doua etalonare, aparatul se spală din nou cu apă distilată, după care se introduce proba necunoscută.

La atingerea echilibrului, se citește pe una din cele două scări valoarea pCl sau concentrația în $\text{ion Cl}^-/\text{l}$.

Din cunoașterea pCl concentrația se determină cu ajutorul relației: $pCl = -\log a_{Cl^-} = -\log f_{\pm} [Cl^-]$

unde f_{\pm} este factorul mediu de activitate al soluției. Factorul mediu de activitate se poate calcula aproximativ dacă se cunoaște tăria ionică a soluției, J :

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

unde C_i este concentrația fiecărei specii ionice, cationi sau anioni din soluție, mol/l ; Z_i - sarcina fiecărei specii ionice. Factorul mediu de activitate se calculează cu relația:

$$\lg f_{\pm} = -0,5093 \cdot Z_K \cdot Z_{Cl} \cdot \sqrt{J}$$

unde Z_K este sarcina contraionului.

Pentru ionul clorură s-au construit diagrame din care pot fi determinați coeficienții de activitate ai soluțiilor (NaCl sau KCl) în funcție de concentrația Cl^- sau pCl (fig. 11.17)

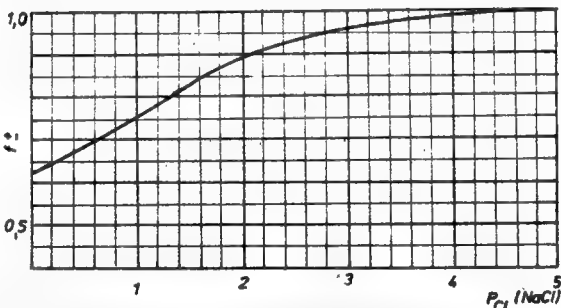
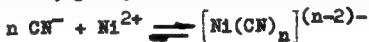


Fig. 11.17.

11.9.6. Determinarea potențiometrică indirectă a concentrației ionilor Ni^{2+} , folosind electrozul CN^- -selectiv

Metoda se bazează pe proprietatea ionului Ni^{2+} de a forma, în prezența ionilor CN^- , complecși de tipul $Ni(CN)_n^{(n-2)-}$, caracterizați printr-o foarte mare stabilitate.

Dacă într-o soluție a ionului CN^- se introduc cantități variabile de Ni^{2+} , poziția echilibrului:



și deci concentrația ionului CN^- , rămas liber în sistem după stabilirea echilibrului, va depinde de concentrația totală a Ni^{2+} conform relațiilor:

$$[\text{CN}^-]_e = [\text{CN}^-]_0 - n[\text{Ni}(\text{CN})_n]^{(n-2)-}$$

unde: CN_0 reprezintă concentrația inițială a ionului cianură $[\text{Ni}(\text{CN})_n]^{(n-2)-}$ și $[\text{CN}^-]_e$ reprezintă concentrația combinației complexe respectiv a ionului cianură în momentul echilibrului;

n este numărul grupărilor CN^- în complexul format în soluțiile puternic alcaline, pentru care se respectă condiția: $[\text{CN}^-]_0 > 4[\text{Ni}^{2+}]_0$, singura combinație complexă formată e $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. Datorită marii sale stabilități:

$$K_s = \frac{[\text{Ni}^{2+}(\text{CN}^-)_4]^{2-}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 1 \cdot 10^{22} \quad ; \text{ se poate admite:}$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_e = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$$

concentrația ionului CN^- la echilibru devenind:

$$[\text{CN}^-]_e = [\text{CN}^-]_0 - 4[\text{Ni}^{2+}]_e$$

Electrodul membrană cianură-selectiv face parte din categoria electrozilor cu membrană solidă, eterogenă. Membrana se obține prin pastilare sub presiune a unui amestec de Ag_2S și AgCN . Potențialul său depinde de concentrația ionilor CN^- conform binecunoscutei relații Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{CN}^-}$$

Datorită proprietății lor de a reacționa cu ionul Ag^+ și de a forma precipitate mai stabile decât AgCN , ionii I^- și mai ales S^{2-} , pot influența răspunsul electrodului cianură-selectiv.

Prin participarea la echilibrul de formare a combinației complexe cianonichelice, ionul Ni^{2+} influențează și el răspunsul electrodului cianură-selectiv. În soluții ce conțin ionii Ni^{2+} și CN^- , atunci cînd este respectată condiția $[\text{CN}^-] > 4[\text{Ni}^{2+}]$ potențialul electrodului devine:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln ([\text{CN}]_0 - 4[\text{Ni}])$$

Pentru sisteme în care concentrația ionului CN^- este constantă, potențialul electrodului va depinde numai de concentrația Ni^{2+}

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ni}^{2+}]$$

Determinarea concentrației ionului Ni^{2+} . Metoda curbei de etalonare. Determinările se realizează în celula electrochimică alcătuită din electrodul indicator cianură-selectiv tip Radelkis OP-CN-7112D și un electrod de referință, tip electrod saturat de calomel. Datorită rezistenței electrice mari, tensiunea electromotoare a celulei se va măsura cu un milivoltmetru electronic.

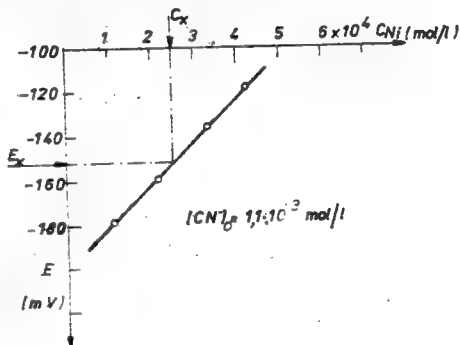
S-a verificat experimental că funcția de electrod, dependența dintre tensiunea electromotoare a celulei realizate, E și logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionului Ni^{2+} , $p\text{Ni}$ este liniară în domeniul $2 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Pentru a trasa curba de etalonare se prepară cel puțin cinci soluții cu pH-ul și concentrația ionului CN^- constante:

$$\text{pH} > 10; [\text{CN}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ml/l}$$

în timp ce concentrația ionului Ni^{2+} variază în domeniul $2 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ ml/l

Soluțiile etalon se introduc în celula electrochimică, în ordinea crescătoare a concentrației, înregistrându-se valoarea tensiunii lor electromotoare. Se reprezintă curba de etalonare $E - p\text{Ni}$. Cu tensiunea electromotoare măsurată pentru soluția de analizat, prelucrată identic, se determină concentrația ionului Ni^{2+} după curba de etalonare.



11.10. TITRARI POTENTIOMETRICE

11.10.1. Curbe de titrare

Titrrările potențiometrice urmăresc variația f.e.m. și nu valoarea ei absolută. Influența potențialelor de joncțiune și a coeficienților de activitate se poate neglija practic și în același timp metoda prezintă o specificitate mărită.

Titrrarea potențiometrică are avantajul de a fi aplicabilă la soluții opalescente, fluorescente, opace sau pentru care nu există indicatori.

Reprezentarea potențialului celulei electrochimice funcție de volumul de titrant adăugat duce la obținerea curbei de titrare (în formă de S) cu punct de inflexiune (reprezentarea fiind a unei funcții logaritmice cu o variație treptată în decursul titrării și cu o schimbare bruscă în jurul punctului de echivalență).

Problema cea mai importantă în titrrarea potențiometrică constă în stabilirea cu precizie a punctului de echivalență, operație care se poate efectua pe mai multe căi:

1. Metoda grafică. În acest caz pot fi mai multe variante:

a) Metode bazate pe determinarea punctului de inflexiune

La curbele la care saltul la punctul de echivalență este net această metodă este cea mai indicată și constă în stabilirea vizuală a punctului de inflexiune a curbei potențial-volum trasată pe baza potențialelor înregistrate în titrrare folosind volume foarte mici de reactiv în apropierea echivalenței (fig.11.19. a);

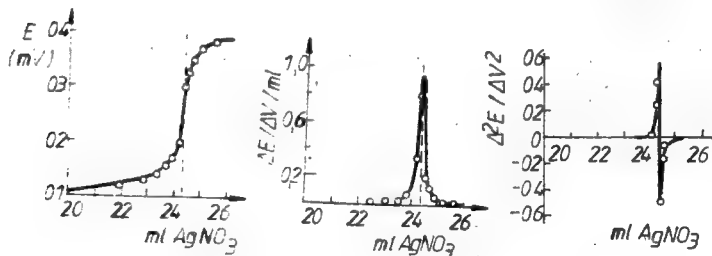


Fig.11.19.(a,b). Curbe de titrare potențiometrice

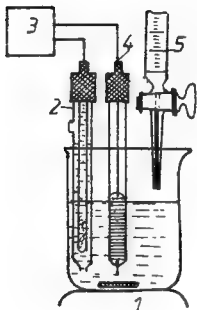


Figura 11.20. Instalație pentru titrare potențimetrică.

- 1-agitator magnetic,
- 2-electrod de calomel saturat;
- 3-potențiomtru;
- 4-electrod indicator;
- 5-biuretă.

b) Metoda curbelor diferențiale

Diferitele metode mecanice propuse pentru evaluarea punctului de inflexiune nu au adus îmbunătățiri sensibile metodei vizuale. Mai utilă este trasarea derivatei întâi și a derivatei a doua (fig.11.19). În aceste cazuri volumul la echivalență se află la maximum derivatei întâi sau la trecerea prin zero a derivatei a doua.

Rezultatele sînt mult mai exacte atunci cînd derivarea se face automat, dată fiind efectuarea continuă a titrării.

În figura 11.20. este redată o instalație tipică de titrare potențimetrică. De obicei titrarea include măsurarea sau înregistrarea potențialului celulei (sau mărimea pH-ului) după fiecare adăugare de reactiv.

La început se adaugă volume mai mari de titrant, iar aproape de punctul de echivalență, volumele de titrant se micșorează.

2. Efectuarea operației de derivare se poate face și matematic fără a fi necesară o reprezentare grafică. Datele titrării se înscriu într-un tabel (tabelul 11.1) calculîndu-se apoi pentru fiecare increment de volum derivata întâi $\Delta E / \Delta V$ și a doua $\Delta^2 E / \Delta V^2$.

Punctul de inflexiune se află acolo unde derivata a doua trece prin zero.

Tabelul 11.1. Datele unei titrări potențimetrice în vecinătatea punctului de inflexiune

Volu- m titrant (cm ³)	E celulă (mV)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
9,50	382	70	
9,60	389	80	
9,70	397		
9,80	406	90	
9,85	415	180	
V ₁ 9,90	432	340	3200
V ₀ 9,95	466	680	6800
V ₂ 10,00	482	320	-7200
10,05	493	220	- 200
10,10	503	200	

Deoarece pentru efectuarea determinării s-au adăugat volume fixe punctul de inflexiune se poate găsi între două valori. Se observă în datele din tab.11.1 că derivata a doua își schimbă semnul între 9,90 și 9,95 cm³. Aflarea exactă a punctului de inflexiune în acest caz se poate face prin interpolare, utilizând ecuația din metoda Hahn-Weiller:

$$V_0 = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{\Delta_1^2 E}{\Delta_1^2 E + \Delta_2^2 E}$$

în care: V₁ și V₂ sînt volumele de titrant înainte și după punctul de echivalență,

$\Delta_1^2 E$ și $\Delta_2^2 E$ derivatele de ordinul doi corespunzătoare.

În cazul exemplului de mai sus (tab.11.1) punctul de inflexiune se află la:

$$V_0 = 9,90 + 0,05 \frac{6800}{6800 + 7200} = 9,924 \text{ cm}^3$$

Punctul de inflexiune coincide cu punctul de echivalență numai în cazul curbelor de titrare simetrice, respectiv în cazul acelor titrări în care reactanții se combină în raportul 1:1.

În celelalte cazuri curbele de titrare sînt asimetrice și punctul de echivalență nu corespunde cu punctul de inflexiune. Erorile care apar din cauza asimetriei reacțiilor utilizate în

titrare sînt de ordinul 0,01 - 0,1 % deci suficient de mici pentru a nu deranja în majoritatea determinărilor. Dacă este necesară exactitate deosebită a titrărilor se pot face corecțiile necesare utilizînd fie titrarea unor standarde fie pornind de la considerente teoretice.

11.10.2. Titrări potențimetrice cu electrozi redox

Determinarea Fe(II) prin titrare potențimetrică cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$

Principiul metodei

În titrările potențimetrice bazate pe reacții redox se urmărește variația potențialului unui electrod indicator capabil să sesizeze schimbul electronic ce are loc în decursul reacției redox. Un astfel de electrod este electrodul de platină. Potențialul său de electrod în decursul titrării potențimetrice bazate pe reacția de oxido-reducere dintre Fe^{2+} și anionul $Cr_2O_7^{2-}$ în mediu acid:



depinde, înainte de echivalență, de caracteristicile cuplului redox Fe^{3+}/Fe^{2+} .

$$E = E^0_{Fe^{3+}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

iar după echivalență de cele ale $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+}$

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}} - \frac{0,059 \cdot 14}{6} pH + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

La echivalență valoarea sa este dată de media potențialelor normale ale celor două cupluri:

$$E_e = \frac{E^0_{Fe^{3+}} + 6 E^0_{Cr_2O_7^{2-}}}{7} + \frac{0,059}{7} \lg \frac{[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Curba fiind asimetrică punctul de echivalență se stabilește mult mai exact prin calcul decît prin metoda grafică de

găsire a punctului de inflexiune.

Aparatură și reactivi

Milivoltmetru electronic; agitator magnetic; electrod de referință; electrod indicator de platină; soluție titrată de $K_2Cr_2O_7$, 0,1 N; soluție de H_2SO_4 4N.

Modul de lucru

Proba de analizat conținând 1-2 mvali se introduce într-un pahar de laborator (150 ml), se adăulează pînă la aproximativ 1-1,5 N și se diluează la cea 50 ml.

Se introduc electrozii în soluție, se conectează la dispozitivul potențimetric și se pune aparatul în stare de funcționare. Se încep măsurătorile tensiunii electromotoare în soluție sub continuă agitare. Soluția de bicromat se adaugă cite 1 ml la început, apoi cite 0,5 ml și în apropierea punctului de echivalență cite 0,2 ml. Se citește valoarea tensiunii electromotoare după fiecare adăos. Pentru compararea rezultatelor se va efectua determinarea Fe^{2+} prin titrare cu $K_2Cr_2O_7$ în prezență de difenilamină ca indicator și H_3PO_4 pentru complexarea Fe^{3+} .

Se trasează curba de titrare potențimetrică și se determină volumul la echivalență.

Titrare potențimetrică a aldehidei formice

Principiul metodei. Dozarea aldehidei formice se bazează pe reacția de oxidare a aldehidei formice cu iod în mediu alcalin conform reacției:



Pentru măsurarea potențialului se utilizează ca electrod indicator, electrodul de platină iar ca electrod de referință electrodul de calomel.

Aparatură și reactivi

- Potențimetric sau pHmetru
- HCHO soluție 0,1 N; NaOH 4N; HCl 4N; soluție I_2 0,1 N; $Na_2S_2O_3$ soluție 0,1 N,
- electrod de sticlă, electrod de calomel.

Modul de lucru. Din soluția 0,1 N de aldehydă formică (preparată din soluție de concentrație c % cu densitatea ρ)

se măsoară cu pipeta 5-10 ml, se adaugă 20-30 ml soluție I_2 3-5 ml soluție NaOH 4N, se diluează la aproximativ 70 ml și se lasă la întuneric 15 minute. Se adaugă apoi 5 ml HCl 4N, iodul rămas în exces se titrează cu $Na_2S_2O_3$ conform reacției:



(în mediu bazic iodul reacționează cu tiosulfatul formînd periodat care este oxidat de HCl și pune în libertate iod).

În apropierea punctului de echivalență (cînd saltul de potențial înregistrează valori apreciabile) volumul de soluție de $Na_2S_2O_3$ adăugat este necesar a fi cît mai mic (0,25-0,5 ml). Rezultatele se înregistrează într-un tabel de forma:

ml $Na_2S_2O_3$

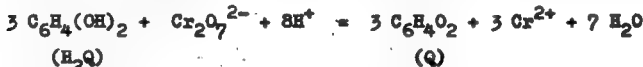
E (V)

Se reprezintă grafic valorile E-V, $\Delta E/\Delta V$ -V și $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -V obținîndu-se volumul de $Na_2S_2O_3$ la echivalență care se compară cu valorile obținute prin calcul folosind metodele amintite anterior.

Determinarea hidrochinonei prin titrare potențiometrică cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$

Principiul metodei

Titarea potențiometrică a hidrochinonei, (H_2Q) se bazează pe reacția de oxidare la chinonă de către biceromat în mediu acid, conform reacției:



Electrodul indicator utilizat este electrodul de platină. Potențialul său de electrod este dependent înainte de echivalență de caracteristicile cuplului redox $Q + 2H^+/H_2Q$ și se calculează conform relației:

$$E = E^{\circ}_Q - 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Q]}{[H_2Q]}$$

iar după echivalență de cele ale $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+}$

$$E = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - \frac{0,059,14}{6} \text{pH} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Titrarea potențiometrică a H_2Q cu o soluție de bicromat este o titrare asimetrică. Deci punctul de echivalență nu se poate stabili pe curba $E(\text{mV}) - V(\text{ml})$ prin metoda grafică de găsire a punctului de echivalență.

Aparatură și reactivi

- Milivoltmetru electronic; agitator magnetic; electrod indicator de platină; electrod saturat de calomei,
- soluție titrată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N; soluție de H_2SO_4 4N

Modul de lucru

Se cântărește la balanța analitică o probă de hidrochinonă tehnică în jur de 1 g ($M_{\text{H}_2\text{Q}} = 110,11$) și se dizolvă în cca. 100 ml apă distilată prin încălzire ușoară. Se aduce soluția într-un balon cotat de 200 ml din care se iau pentru titrare probe în jur de 10 ml și se aduc în pahare de laborator de 150 ml. Se acidulează cu acid sulfuric 4N până la o concentrație de 1,5 N în acid și se diluează la 50 ml. Se încălzește la 40-60°C pe plita agitatorului.

Se introduc electrozii, se conectează la aparat și se încep măsurătorile tensiunii electromotoare după fiecare adăugare de reactiv (se adaugă la început câte 1 ml soluție de bicromat, apoi câte 0,5 ml și în apropierea echivalenței câte 0,2 ml).

Pentru compararea rezultatelor se efectuează titrarea H_2Q cu soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu acid (1,5 N în acid sulfuric) la 40-60°C în prezență de difenil amină ca indicator.

Se reprezintă grafic curba de titrare potențiometrică în coordonate $E(\text{mV}) - V(\text{ml})$ pentru a observa forma ei. Se trasează curba $\Delta E / \Delta V - V$ din al cărui maxim se determină V_e .

Prin metoda Hahn-Fronner se calculează V_e și E_e .

Potențialul la echivalență se compară cu cel teoretic iar V_e se folosește pentru calculul conținutului procentual de H_2Q din probă.

11.10.3. Determinarea potențimetrică a unor substanțe cu caracter acid și basic cu ajutorul electrodului cu membrană de sticlă (Titrarea pH-metrică)

Majoritatea combinațiilor ce prezintă caracter acid sau basic se pot determina prin titrare potențimetrică utilizând ca electrod de măsură (indicator) electrodul cu membrană de sticlă. Aceste determinări se mai numesc și titrări pH-metrice. Forma curbelor de titrare se aseamănă cu forma teoretică a unei curbe potențimetrice (forma de S).

Metodele potențimetrice acido-bazice se pot utiliza pentru întreaga gamă de substanțe cu caracter acid sau basic (acizi tari, slabi, poliprotici, baze tari și slabe, săruri cu hidroliză alcalină sau acidă) dar sînt comode pentru determinarea acizilor poliprotici bazelor polivalente, săruri ce aparțin unor acizi poliprotici amestecuri de acizi sau baze, deoarece pe curbele de titrare se poate deosebi variația pH-ului în funcție de diferite trepte.

Determinarea unui amestec de fosfat terțiar și secundar

Titarea are drept scop determinarea concentrației fosfatului terțiar și secundar dintr-un amestec și se bazează pe variația potențialului de electrod (variația pH-ului) la adăugarea de reactiv titrant (soluție de HCl 0,1 N).

Cunoscînd concentrația soluției de HCl și prin determinarea volumelor la echivalență, se poate calcula concentrația fosfatului terțiar (PO_4^{3-}) și secundar (HPO_4^{2-}) la soluția inițială.

Aparatură și reactivi. pH-metru; electrod de sticlă; electrod de calomel; agitator magnetic; HCl soluție 0,1 N.

Modul de lucru. Se măsoară un volum V_1 din soluția care conține amestecul celor doi fosfați și se diluează la semn într-un balon cotate de volum v (ml). Din această soluție se măsoară cu o pipetă volumul de probă într-un pahar de aproximativ 100 ml. Proba se diluează cu un volum corespunzător de apă distilată.

Se introduce în soluție, agitatorul magnetic și cei doi

electrozi, de sticlă și calomel, (după ce au fost spălați cu apă distilată). Electrozii se conectează la pH-metru care se cuplează la rețea și se pune în funcțiune.

Se titrează amestecul de fosfați cu o soluție titrată de HCl aprox. 0,1 N de concentrație cunoscută sub agitare continuă.



Prima echivalență corespunde titrării fosfatului terțiar la cel secundar iar a doua echivalență corespunde titrării întregii cantități de fosfat secundar (atit a celei existente cit și a celei provenite din fosfatul terțiar) la fosfat primar.

La început și pe parcursul titrării soluția titrantă de HCl se adaugă în volume mai mari de 0,5-1,0 ml iar în preajma celor două echivalențe în volume mai mici de 0,2 ml. La fiecare adaos de titrant se citește la pH-metru, pH-ul soluției. În timpul titrării se constată o variație continuă a pH-ului dar cea mai mare variație sub formă de salt se constată în preajma celor două echivalențe.

Se trasează curba de titrare potențiometrică în sistemul de coordonate pH - V(ml). Se determină din grafic cele două volume de echivalență și respectiv cele două pH-uri. Cunoscând volumul de soluție de HCl folosit la titrarea fosfatului secundar (corespunzător numai titrării fosfatului secundar, existent în probă) și concentrația soluției de HCl se calculează concentrația fosfatului terțiar și secundar din proba inițială.

Din grafic se determină valoarea pK_{2a} de aciditate a acidului fosforic.

Pentru compararea rezultatelor din aceeași soluție se va determina fosfatul terțiar și secundar prin titrare cu soluție de HCl în prezență de indicatori adecvați (se calculează pH-ul la echivalență și pH pentru o eroare de $\pm 0,1 \%$).

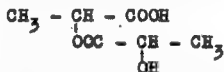
Determinarea acidului lactic

Generalități

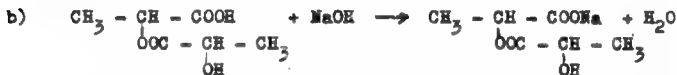
Acidul lactic este un acid de tărie mijlocie ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-4}$)

fiind un hidroxilacid : $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$

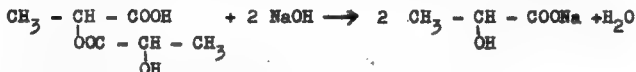
Eliminarea apei din α -hidroxilacizi se produce deosebit de ușor, de aceea α -hidroxilacizii inferiori sînt greu de obținut în stare pură. Totodată, cu timpul acidul lactic se esterifică cu el însuși dînd acidul lactil-lactic:



Pentru determinarea concentrației acidului lactic și respectiv a acidității acidului lactil-lactic se folosește titrarea potențiometrică cu soluție de NaOH 0,1 N cînd are loc următoarele reacții:



Pentru a determina concentrația totală a acidului lactic se adaugă un exces de NaOH 0,1 N unei probe identice cu cea titrată anterior, se fierbe 5-10 minute, timp în care are loc reacția de saponificare a esterului și se retitrează potențiometric excesul de NaOH cu HCl 0,1 N. Reacțiile care au loc sînt:



respectiv neutralizarea excesului de hidroxid:



Aparatură și reactivi

pH-metru; electrod de sticlă; electrod de calomel; agitator magnetic; NaOH soluție 0,1 N; HCl soluție 0,1 N; fenolftaleină.

Modul de lucru. Din soluția de acid lactic ce urmează a fi analizată se măsoară un volum care să conțină oca. 1-2 mval și se aduce în pahar de 100 ml. Se diluează proba cu un volum

corespunzător de apă și se introduc cei doi electrozi (electro-
dul indicator de sticlă și electrodul de calomel, de referință).

Se execută măsurătorile de pH după fiecare adăugare de
reactiv titrant (NaOH soluție 0,1 N).

Cantitățile de reactiv adăugate se vor micșora (0,5 ml)
în jurul echivalenței.

Echivalența corespunde titrării întregii cantități de acid
lactic (a) și acid lacticl-lactic (b) cu un volum V_1 de NaOH.

11.10.4. Determinări potențimetrice prin reacții de precipitare

Reacțiile de precipitare se pot utiliza pentru determina-
rea unei specii ionice pe cale potențimetrică.

Ca electrozi indicatori se utilizează fie electrozi meta-
lici de specia întâi (vezi 11.6.3), fie electrozi cu membrană
solidă selectivi pentru o anumită specie (vezi 11.8). Ca elec-
trod de referință se utilizează de obicei electrodul de calomel.

Titarea potențimetrică a ionilor halogenură cu ajutorul azotatului de argint

La titrarea potențimetrică a unei soluții de halogenură
cu azotat de argint se măsoară tensiunea electromotoare E crea-
tă între electrodul indicator (EMIS sau argint) și un electrod
de calomel.

$$E_{\text{măsurat}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{calomel}} \quad (11.1)$$

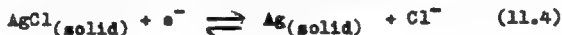
$$\text{sau, } E_{\text{măsurat}} = E_{\text{a}} - E_{\text{calomel}}$$

Reacția de titrare va fi:



$$E_{\text{Ag}} = 0,222 - 0,059 \lg[\text{X}^-] \quad (11.3)$$

unde 0,222 V reprezintă potențialul standard al reacției:



Modificarea potențialului poate fi scris și sub forma:

$$E_{Ag} = 0,799 + 0,0591 \lg [Ag^+] \quad (11.5)$$

unde 0,799 reprezintă potențialul standard de formare a argintului din ionii de argint.

Pentru calcularea potențialului până la echivalență se utilizează relația (11.3), iar după echivalență relația (11.5).

Aparatură și reactivi

Milivoltmetru electronic; agitator magnetic; electrod indicator de argint sau electrod cu membrană solidă; soluție de $AgNO_3$ de concentrație cunoscută.

Modul de lucru

Proba de analizat conținând 1-2 mmoli se introduce într-un pahar de 150 ml, se diluează la cca. 50 ml. Se introduc în soluție cei doi electrozi (Ag și calomel). După conectarea electrozilor la bornele aparatului potențiometric se încep măsurătorile de tensiune electromotoare în soluție sub continuă agitare adăugând la început câte 1 ml soluție $AgNO_3$, apoi câte 0,5 ml, iar aproape de echivalență câte 0,25 ml.

Observații

1) Deoarece precipitatele coloidale adsorb ionii din soluție (de preferință ionii comuni) pentru reducerea acestui fenomen în probă se poate adăuga $Ba(NO_3)_2$ până la 5 %, iar pentru flocularea precipitatelor se poate adăuga HNO_3 până la 0,1 M în probă.

2) În cazul determinării ionului Cl^- , folosirea electrodului de calomel poate conduce la o mică mărire a rezultatelor. De aceea electrodul se va introduce într-o soluție saturată de KNO_3 și va fi unită cu soluția de analizat printr-o punte de KNO_3 .

Titrare amestecului de Cl^- și I^- (Br^- și I^-)

Ambii ioni formează cu $AgNO_3$ precipitate greu solubile.

În calitate de electrod indicator se folosește un electrod de argint (sîrmă de argint) sau EMIS, iar ca electrod de comparație electrodul de calomel.

La titrarea ionului Cl^- se va utiliza un electrod de

calomel introdus într-o soluție de KNO_3 (vezi observația (2), de la pag. 45).

Modul de lucru

Se prepară o soluție standardă de AgNO_3 0,1 N. O cotă parte din proba ce conține 2-4 mmoli Cl^- și I^- se diluează cu apă distilată pînă la cca 100 ml. Se acidulează cu soluție HNO_3 și se titrează cu azotat de argint cum s-a arătat mai sus.

În apropierea celor două puncte de echivalență se titrează cu porțiuni mai mici de AgNO_3 .

Se calculează conținutul în Cl^- și I^- în (mg/l, val/l, conținut procentual, etc.).

12. METODE POLAROGRAFICE

12.1. Generalități

Sub denumirea de polarografie și voltametrie se înțeleg metodele de analiză bazate pe interpretarea curbelor curent-tensiune (I-E) obținute în condiții anumite, specifice fiecărei metode.

Polarografia reprezintă metoda în care curbele I-E se obțin cu un electrod picător de mercur, în timp ce în metodele voltametrice curbele I-E se obțin cu un electrod de lucru solid. Metodele polarografice se utilizează la determinarea metalelor ce formează amalgame cu mercurul, dar sfera de aplicabilitate poate fi extinsă și pentru determinarea unor anioni, substanțe organice și a unor constante analitice (constante de stabilitate pentru complecși și produse de solubilitate).

În procesul depunerii electrolitice a metalelor în celula de electroliză au loc mai multe fenomene:

- transportul ionilor către suprafața electrozilor, transport ce se poate face prin convecție, migrare, difuzie;
- trecerea ionilor complecși în ioni simpli în imediata vecinătate a electrodului;
- îndepărtarea moleculelor de apă din ioni hidratați;
- descărcarea ionilor pe suprafața electrodului;
- formarea amalgamelor sau a depozitelor metalice.

Aceste procese care au loc la trecerea curentului electric prin celula de electroliză modifică condițiile de echilibru ce s-au stabilit inițial între soluție și suprafața electrodului. Se creează o stare numită "stare polarizată", iar electrozii sînt polarizați.

Instalația polarografică se compune din următoarele elemente: sursă de tensiune constantă (acumulatorul Ac), firul potențiometric D, galvanometrul G sau aparat de înregistrare, celula de electroliză B cu cei doi electrozi (fig.12.1).

Partea esențială a instalației este constituită din electrodul picător de mercur (EPM) alcătuit dintr-o capilară de sticlă prin care se scurge mercurul din rezervorul R, cu o vite-

ză de o picătură la câteva secunde.

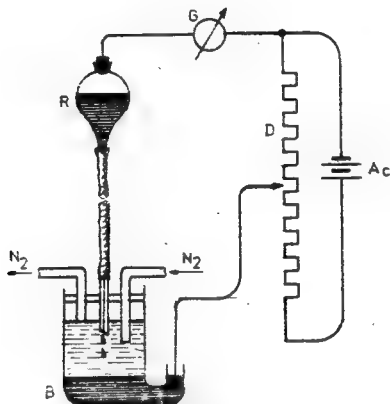


Fig. 12.1. Schema circuitului polarografic

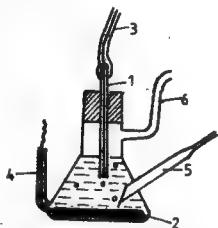
Între electrodul picător de mercur polarizabil și electrodul S constituit din mercur, avînd suprafața considerabil mai mare decît a picăturii și deci, practic nepolarizabil, se aplică o diferență de potențial cu ajutorul divizorului de tensiune D. Ca răspuns, prin interfața picătură de mercur-soluție se scurge un curent avînd intensități de ordinul 10^{-8} - 10^{-9} A, înregistrat cu galvanometrul G.

La polarografele cu înregistrare mecanică directă, curentul din circuitul polarografic este amplificat și acționează un motor electric, care la rîndul său pune în mișcare un dispozitiv de scriere cu peniță, care se deplasează pe distanțe proporționale cu intensitatea curentului. Hîrtia de înregistrare este derulată cu viteză constantă proporțională cu viteza de variație a potențialului aplicat electrodului de mercur.

Cellula polarografică. Principiul de construcție al celulelor polarografice este arătat în fig. 12.2.

Electrodul picător de mercur (1) este fixat printr-un dop care închide ermetic celula. Stratul de mercur care constituie electrodul auxiliar (2) este în contact cu un fir de platină (-) prin intermediul căreia se face legătura la sursa de curent. Prin barbotorul (5) se introduce un gaz inert (de obicei azot) care înlătură oxigenul din soluția B. Gazul inert este evacuat

prin tubul lateral (6).



Electrodul picător de mercur constă dintr-o capilară de sticlă cu diametrul interior de 0,05-0,1 mm prin care curge mercur metalic dintr-un rezervor, formându-se picături ce se desprind și cad la intervale egale de timp (3-6 sec.)

EPM are următoarele proprietăți funcționale:

- este indiferent din punct de vedere chimic față de majoritatea substanțelor, realizându-se

Fig. 12.2. Celulă polarografică. astfel o desfășurare nestingherită a proceselor de electrod pe suprafața sa;

- datorită suprafeței sale mici este perfect polarizabil, schimbându-și potențialul în funcție de tensiunea aplicată din exterior;

- reînnoirea permanentă a suprafeței constituie un avantaj esențial, deoarece se elimină interferența nedorită a impurităților ce s-ar acumula pe suprafața sa. De asemenea, fenomenele care au loc pe o picătură nu sunt influențate de fenomenele ce au loc pe picătura anterioară;

- curentul de electroliză este mic de ordinul μA , așa încât cantitatea de substanță care se transformă este neglijabilă și prin urmare, determinarea se poate repeta de mai multe ori în aceeași soluție, obținându-se rezultate reproductibile;

- dimensiunile mici ale EPM facilitează determinări cu volume mici de soluție;

- supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite folosirea domeniului potențialelor negative, fără interferența descărcării ionilor de hidrogen.

În domeniul potențialelor pozitive, folosirea EPM este limitată de dizolvarea mercurului la +0,4 V față de electrodul saturat de calomel.

Electrozi solizi. Ca electrozi solizi se folosesc diferite metale ca platina, aurul, argintul, pasta de cărbune etc. Mai des folosit este electrodul de platină rotitor sau vibrator.

Acest electrod este constituit dintr-un tub de sticlă la capătul cărui este sudat un fir de platină. Pentru a micșora grosimea stratului electrolitului de vecinătate electrodului și a menține condițiile de difuzie constante, electrodul se rotește cu o viteză de 800-1000 rot/min.

Avantajele electrozilor solizi constau în obținerea unor polarograme fără oscilații, precum și în posibilitatea determinării unor ioni la potențiale pozitive. De asemenea ei se manipulează ușor și pot fi folosiți și la polarografierea sărurilor în topitură.

Unul din marile dezavantaje constă în modificarea proprietăților electrochimice a suprafeței ca urmare a depunerii produsilor de electroliză.

Electrodul auxiliar este un electrod nepolarizabil, realizat în mod curent dintr-o pătură de mercur metalic plasată pe fundul celulei polarografice. Suprafața mare a acestui electrod face ca efectele proceselor de electroliză să nu influențeze compoziția soluției la suprafața sa și în consecință să nu se polarizeze. Din această cauză, potențialul electrodului auxiliar rămâne practic constant în timpul determinării și deci, este posibil ca potențialul EPM să fie raportat la potențialul electrodului auxiliar.

Deoarece însă, potențialul electrodului auxiliar de mercur depinde de natura și concentrația anionilor prezenți în soluție, potențialul EPM se raportează la potențialul electrodului saturat de calomel, sau alt electrod de specie a doua (Ag/AgCl).

Soluția de bază. Pentru determinări polarografice soluției de analizat i se adaugă un exces de electrolit indiferent denumit și soluție de bază, fond polarografic sau electrolit suport.

Soluția de bază îndeplinește următoarele funcții:

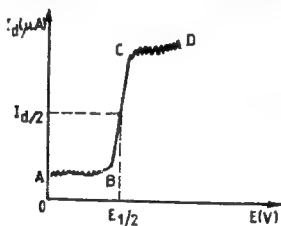
- asigură conductibilitatea electrică a soluției, așa încît căderea ohmică între electrozi este mică;
- ionii electrolitului indiferent fiind într-un număr mult mai mare, comparativ cu speciile electroactive de determinat (50-100 ori mai mare), asigură practic transportul de sarcină în soluție, așa încît curenții de migrare ai speciilor electroactive sînt neglijabili;

- în prezența unui exces de electrolit indiferent, atmosfera ionică este formată practic numai de către ioni electrolitului indiferent, așa încît coeficienții de activitate ai speciilor electroactive din soluție rămîn riguros constanți în timpul măsurărilor. Coeficienții de difuzie sînt de asemenea constanți în aceste condiții;
- determină starea ienului de dozat în soluție (ion simplu, hidratat, complex);
- determină domeniul de potențial utilizat (anionul electrolitului indiferent determină potențialul de dizolvare a mercurului, iar cationul limitează domeniul potențialelor negative). Utilizînd săruri de tetraalchilamoniu se poate atinge un potențial de $-2,6\text{ V}$;
- conferă soluției viscozitatea necesară, asigurînd difuzia uniformă a speciei polarografice active și formarea uniformă a picăturilor de mercur;
- determină valoarea potențialului de semiundă a ionilor de dozat, permițînd separarea undelor speciilor electroactive care au potențiale de reducere foarte apropiate.

Ioni electrolitului indiferent trebuie să se descarce la potențiale mult mai negative decît cationul de dozat. Exemple de electroliti indiferenți: soluții de acizi și baze, săruri ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, săruri cuaternare de amoniu.

Trepte polarografice. Potentiale de semitreaptă (semiundă)

Aplicînd electrodului picător de mercur un potențial care se modifică liniar cu timpul, la atingerea potențialului de reducere a unei specii ionice din soluție, curentul înregistrează o creștere, obținîndu-se o curbă polarografică fig.12.3



Pelarograma este formată din următoarele părți:

- OA- curent rezidual
- BC- treaptă polarografică
- CD- palier

Fig.12.3. Aspectul curbei polarografice

Curentul rezidual este compus din curentul datorită reducerii unor impurități existente în soluția de analizat, cit și de curentul nefaradaic, capacitiv (de condensator) necesar încărcării stratului dublu electric la interfața Hg/soluție. Curentul capacitiv se suprapune curentului de difuzie, îi denaturează valoarea și în consecință trebuie eliminat cu ajutorul unor montaje speciale ce permit mărirea considerabilă a sensibilității dozărilor polarografice.

În lipsa ionilor capabili să se reducă, curentul aproape nu trece prin soluție; în acest caz curba $i-E$ are forma unei drepte care este aproape paralelă cu abscisa (porțiunea OB). În momentul atingerii potențialului la care începe procesul catodic (descarcarea ionilor metalici pe mercur) ionii din jurul catodului se descarcă, iar soluția din imediata vecinătate a electrodului sărăcește în ioni, pînă ce concentrația din această porțiune devine practic nulă. Se creează un gradient de concentrație care determină aducerea de noi ioni spre suprafața electrodului, prin difuzie și care conduce la creșterea curentului de difuzie (porțiunea BC). Cînd viteza procesului de reducere devine egală cu viteza de difuzie, intensitatea curentului rămîne constantă, chiar dacă tensiunea aplicată se deplasează spre valori mai negative, stabilindu-se un curent limită de difuzie (porțiunea CD).

Caracterul dințat al polarogramei este legat de întreprinderea curentului în momentul desprinderii picăturilor din capilară. Unele aparate dispun de dispozitive de amortizare a acestor oscilații. Punctul B de pe curbă ce marchează potențialul de reducere depinde de concentrația substanței care se reduce și de metodele de măsurare, motiv pentru care potențialul începutului reducerii nu este potrivit pentru caracterizarea substanței din punct de vedere polarografic.

La creșterea ^{concentrației} se observă o deplasare a potențialului care marchează începutul reducerii, dar toate polarogramele corespunzătoare diferitelor concentrații sînt simetrice în raport cu mijlocul treptei polarografice corespunzător potențialului de semiundă $E_{1/2}$. Valoarea acestuia depinde numai de natura ionului polarografic activ și de soluția de bază utilizată. În Anexa nr. 1 sînt date valorile $E_{1/2}$ pentru o serie de cationi

în diferite soluții de bază.

Curentul de electroliză în polarografie. În regim cvasistaționar (soluție neagitată) și într-un exces de electrolit indiferent, se poate considera că singurul fenomen de transport este difuzia și neglijând adsorbția și posibilitatea altor reacții competitive, curentul de electroliză este determinat de viteza reacției electrochimice și de viteza procesului de difuzie.

Curentul de difuzie se calculează după relația lui Ilcovič:

$$i_d = 607 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

Dacă în această relație: m este exprimat în mg/s , D în cm^2/s , C în milimoli/l și t -timpul în sec. , curentul i_d se obține în μA . Mărimile m și t sînt corelate cu caracteristicile electrodului picător de mercur, produsul lor constituie constanta capilară K_c , în timp ce $607, z$ și D sînt corelate cu procesul de difuzie, produsul lor reprezentînd constanta de difuzie și se notează cu K_{ox} . Ecuația lui Ilcovic devine:

$$i_d = K_{red} \cdot K_c \cdot C = K \cdot C$$

Deci factorii care determină mărimea curentului de difuzie sînt:

1. Concentrația depolarizatorului (C). Dacă toți ceilalți parametri ai ecuației lui Ilcovic sînt constanți, $i_d = K \cdot C$. Graficul $i_d = f(C)$ este o dreaptă ce trece prin origine. Relația este general valabilă, indiferent de natura depolarizatorului (cation, anion sau moleculă), cu condiția să fie vorba de un curent de difuzie;
2. Coeficientul de difuzie D depinde de natura depolarizatorului și de mediu. Doi ioni, în condiții identice (același C, z și capilară) dau curenți de difuzie diferiți. Raportul lor este egal cu D_1/D_2 . Totuși acest raport nu diferă mult de 1, deoarece majoritatea depolarizatorilor au $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
3. Numărul electronilor participanți (z). Curentul de difuzie este proporțional cu numărul electronilor participanți la reacția de electrod. Această constantă, deosebit de importantă din punct de vedere al elucidării proceselor de electrod, se poate determina astfel pe baza ecuației lui Ilcovič.

4. Constanta capilară. Curentul de difuzie este proporțional cu constanta capilară $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$. Relația este foarte importantă din punct de vedere al practicii polarografice.

Curenții determinați în aceleași condiții, dar cu capilare diferite, pot fi corelați, aceștia fiind proporționali cu produsele $m^{2/3} \cdot t$ caracteristice fiecărei capilare. În mod cu totul analog, o curbă de etalonare poate fi recalculată. Constanta capilară depinde de înălțimea capilară,

$$i_d = k \cdot h$$

Temperatura influențează asupra valorii lui D, m și t din ecuația lui Ilcovic. La determinări de precizie, celula polarografică trebuie termostată.

Polarografe. În prezent se folosesc în laboratoare polarografe cu înregistrare automată a curbei polarografice și dispozitive pentru amplificarea și înregistrarea curenților slabi (10^{-10} - 10^{-8} A). Aparatele mai sînt prevăzute cu viteze diferite de variație a tensiunii.

În laboratoarele noastre se utilizează cel mai des polarograful de tip LF-60 de producție cehoslovacă. Cîteva caracteristici ale aparatului sînt date mai jos:

- 8 domenii de tensiuni de polarizare;
- trei viteze de polarizare (de la 100 mV/min la 400 mV/min);
- 20 poziții ale reductorului de sensibilitate de la 1/1 la 1/10.000;
- înregistratorul electronic permite folosirea a 6 domenii de sensibilitate între 10^{-8} - $5 \cdot 10^{-7}$ A pe întreaga scală cu o precizie de 0,2 %;
- poate înregistra și curba derivată în coordonatele dI/dE - $f(E)$.

Modul de manevrare și funcționare a aparatului se găsește în prospectul aparatului.

Un alt tip de aparat este polarograful OH-102 construit în R.P. Ungaria care posedă o serie de caracteristici ce permite utilizarea sa în activitatea de cercetare. Dintre aceste se menționează:

- 8 domenii de tensiune de polarizare;
- 21 de poziții ale reductorului de sensibilitate de la $2 \cdot 10^{-9}$ pînă la $16 \cdot 10^{-7}$ A/div;

- permite înregistrarea curbelor derivate;
- viteza de înregistrare se fixează în funcție de cercetările efectuate. La înregistrarea rapidă se fixează un timp de deplasare de 40 sau 80 secunde, în timp ce la cercetările de precizie sau la urmărirea proceselor lente 60 sau 120 minute, cind potențiometrul acționat de motor parcurge întreg domeniul de tensiune fixat (0,5;1;2 și respectiv 4 V), iar hîrtia înregistratoare, parcurge 400 mm;
- permite înregistrarea polarogramelor ciclice
- polarograful poate fi folosit ca potențiostat.

Purificarea mercurului. Pentru a obține date reproductibile cu electrodul picător de mercur este necesară o purificare prealabilă a mercurului. De asemenea, datorită prețului de cost mare, mercurul după folosire se purifică și se reutilizează de mai multe ori.

Purificarea mercurului se face prin spălare și distilare. Spălarea se realizează prin trecerea lui sub formă de ploaie fină într-un vas constituit dintr-un tub de sticlă 1 cu lungimea de 100-150 cm ce conține o soluție de spălare formată din HNO_3 10% și azotat mercurous (fig.12.4).

În tubul 1 se introduce Hg pînă la o înălțime de 2-3 cm apoi se ridică tubul 4 cu cîtiva cm deasupra acestui nivel și se umple tubul 1 cu soluție de spălare. Cu ajutorul clemei 3 se lasă mercurul să se scurgă din pîlnia 2 sub forma unei ploi fine, colectîndu-se la partea inferioară a tubului 1. Înălțimea tubului 4 se reglează astfel încît mercurul din vasul 1 să aibă o înălțime cît mai mică, excesul colectîndu-se în vasul 6.

Trecerea mercurului prin instalația de spălare se face de 3-4 ori reîmprospătînd soluția de spălare din vasul 1 la fiecare 2-3 treceri. După spălare, mercurul se supune distilării la o presiune scăzută de 30 mm coloană Hg. Aparatul de distilare (fig.12.5) este constituit dintr-un balon Claisen 1 cu capacitatea de 250-500 cm^3 prevăzut cu un refrigerent de aer 2 legat cu tubul barometric 3. În vasul 5 perfect etanșat prin dopul 4 se introduce o cantitate suficientă de mercur spălat, astfel încît după aspirarea mercurului în tubul barometric capătul inferior al acestuia să rămînă complet în mercur. Prin tubul 6 se introduce mercur din pîlnia 7, apoi cu cleva 8

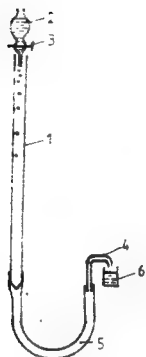


Fig. 12.4

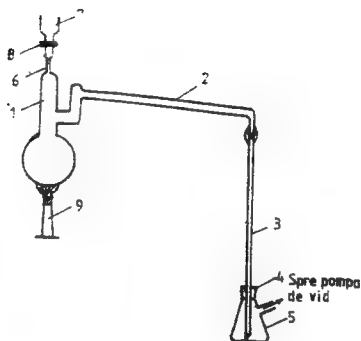


Fig. 12.5

se încinde complet legătura cu atmosfera. Cu ajutorul unei pompe de vid în aparat se realizează un vid de 30-50 mm Hg, apoi balonul 1 se încălzește încet la flacăra unui bec de gaz. După începerea distilării se oprește pompa de vid și se lasă ca aerul să pătrundă lent în vasul 5; în acest moment, mercurul din vasul 5 se ridică în tubul barometric 3 indicând vidul realizat.

Păstrarea și manipularea mercurului. După purificare mercurul metalic se păstrează în flacoane de polietilenă închise etanș și ferite de temperaturi ridicate.

Având în vedere că suprafața mercurului se acoperă la scurt timp după distilare cu un strat cenușiu de oxid de mercur care poate infunda capilara electrodului picător, înainte de folosire mercurul se filtrează pe hirtie de filtru uscată pe care au fost făcute mici orificii cu un ac.

Deoarece vaporii de mercur sînt foarte toxici, trebuie luate toate măsurile ca acesta să nu se risipească pe masa sau pe dușumeaua laboratorului. De aceea manipularea mercurului și a celulei polarografice se face pe o tavă emailată.

12.2. Determinări polarografice

12.2.1. Determinarea polarografică a zincului

Principiul metodei. Ionul Zn^{2+} se reduce pe electrodul picător de mercur după reacția: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ dînd o undă bine definită în diferite soluții de bază. Valorile potențialului de semitransparanță depind de soluțiile de bază folosite:

Soluția de bază	$E_{1/2}$ (față de ESC)
KCl 1 M	- 1,022 V
$NaNO_3$ 1M	- 1,012 V
NaOH 1M	- 1,53 V
NH_4Cl 1M + NH_4OH 1M	- 1,33 V

Deci concentrația Zn este de pînă la 5%, metoda polarografică este mai precisă decît cea titrimetrică. În domeniul de concentrație 5-20 % precizia metodei o egalează pe cea titrimetrică. Metoda poate fi de asemenea utilizată în analize curente pentru concentrații de 60-70 % sau mai mult, în funcție de precizia cerută.

În mediu acid Zn^{2+} nu poate fi determinat deoarece unda lui de reducere este mascată de degajarea de H_2 . (Cea mai folosită soluție de bază este tamponul amoniacal).

Reducerea ionului zincat în soluție de NaOH 1M se recomandă pentru determinarea zincului în aliajele pe bază de Al. În general metoda polarografică poate fi utilizată practic pentru orice probă de minereu de zinc, zguri sau metale și în mod obișnuit nu necesită nici o separare, exceptînd cazul prezenței unei cantități apreciabile de mangan. În acest caz Mn^{2+} este precipitat adăugînd o mică cantitate de Br_2 înaintea introducerii soluției de NH_4OH .

La determinarea cantităților mici de Zn^{2+} din soluri, zguri, rezidii, unde cuprul se găsește în cantitate mult mai mare, este necesară separarea acestuia care se face adăugînd o cantitate mică de plumb și fierberea timp de cîteva minute.

Pentru determinarea simultană a Ni^{2+} și Zn^{2+} se recomandă următoarea soluție de bază:

NH_4CH_3COO 0,1 M la care se adaugă NH_4OH pînă la pH 8,5-9,5, iar ca substanță superficial activă 2 picături 1% de metilviolet.

Reactivi pentru trasarea curbei de etalonare.

a) Soluție standard de Zn^{2+} . Se prepară o soluție etalon de Zn^{2+} $10^{-4}M$ cântărind la balanța analitică 0,653 g Zn chimic pur, se dizolvă în HNO_3 conc, se evaporă pînă aproape de sec, se diluează cu apă distilată și se aduce cantitativ la flacon cotate de 1000 ml.

b) Soluția de bază. Soluție tampon amoniacală. Se amestecă volume egale de NH_4Cl și NH_4OH 0,2 M.

c) soluție gelatină 0,1 %

Modul de lucru

Trasarea curbei de etalonare. În 4 flacoane cotate de 25 ml se introduc cîte 1,2,3 și respectiv 4 ml soluție etalon Zn^{2+} , 0,5 ml gelatină 0,1 % (pentru îndepărtarea maximelor polarografice) și se completează la semn cu soluție de bază (tampon amoniacal 0,1M).

Se transvazează în celula de electroliză 5 ml soluție din primul flacon cotate, se adaugă în vîrf spatulă de Na_2SO_3 anhidru pentru îndepărtarea oxigenului și se înregistrează polarograma începînd de la -0,8V. Pentru verificarea reproductibilității, în aceeași soluție se înregistrează 2-3 polarograme, se măsoară înălțimea treptelor și se face valoarea medie (\bar{E}). La fel se procedează și cu celelalte soluții pentru curba de etalonare. Cu valorile obținute se construiește graficul în coordonatele $\bar{E} - C(mg/ml)$.

Determinarea conținutului de zinc dintr-o probă se realizează astfel. Se cântărește la balanța analitică o cantitate de probă (a g) în funcție de conținutul de Zn astfel încît să corespundă la 0,06-0,07 gZn. După solubilizare se aduce la flacon cotate de 100 ml.

Din soluția obținută se măsoară un volum de soluție (1-4 ml) și se aduce la flacon cotate de 25 ml, se adaugă 0,5 ml gelatină, tampon amoniacal și se completează la semn. Se omogenizează, apoi se transvazează 5 ml soluție în celula polarografică și în continuare se procedează în aceeași manieră ca și pentru curba etalon. Se măsoară înălțimea treptei polarografice înregistrate și din curba de etalonare se determină Cx. Procentul de Zn din probă va fi dat de relația:

$$\text{Zn } \% = \frac{C_x \cdot 25 \cdot V}{n \cdot a} \cdot 100 \cdot 10^{-3}$$

C_x = concentrația Zn (mg/ml) găsită din curba etalon ;

n = cantitatea de probă luată în analiză ;

V = volumul flaconului cotate în care s-a adus cantitativ proba de analizat ;

n = ml soluție de analizat ce s-a diluat la volum de 25 ml.

12.2.2. Determinarea polarografică a Cu^{2+} și Zn^{2+} din alamă

Determinarea polarografică a cuprului și zincului în aceeași soluție este posibilă, datorită diferenței potențialelor de semiundă în diferite soluții de bază. Astfel, în tampon amoniacal Cu^{2+} dă o undă cu $E_{1/2} = -0,21 \text{ V}$, iar pentru Zn^{2+} $E_{1/2} = -1,33 \text{ V}$ (față de ESC). Determinarea cantitativă a celor două elemente se face după metoda curbei de etalonare.

Mod de lucru

1. Prepararea soluțiilor etalon stoc de Zn^{2+} și Cu^{2+} . Se prepară soluții 10^{-2} M Cu^{2+} și Zn^{2+} plecând de la metale chimic pure.

- 0,645 g Cu pur se dizolvă în HNO_3 , se evaporă pînă aproape de sec, apoi se diluează și se aduce cantitativ la flacon cotate de 1 litru;

- pentru obținerea unei soluții de Zn^{2+} 10^{-2} M se cîntăresc la balanța analitică 0,653 g Zn chimic pur și se procedează în aceeași manieră.

2. Prepararea soluției de bază. Se amestecă 500 ml soluție 2M NH_2OH cu 500 ml soluție NH_4Cl 2 M.

3. Trasarea curbei etalon pentru Zn^{2+} . În 4 flaceane cotate de 25 ml se introduc cîte 1,2,3,4 ml soluție etalon de Zn, 0,5 ml gelatină 0,1% și se completează la semn cu soluție de bază. Soluțiile obținute vor avea concentrațiile 0,026; 0,052; 0,078 și 0,104 mg Zn/ml. Se transvazează în celula de electroliză 5 ml soluție din primul flacon cotate, se adaugă un vîrf de spatulă de sulfat de sodiu anhidru pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat și se înregistrează polarograma începînd de la $-0,9 \text{ V}$ ($v=400 \text{ mV/min}$); $S=1/300 - 1/500$. Se procedează în continuare la polarografierea celorlalte soluții etalon de Zn. Se măsoară înălțimea treptelor polarografice și se trasează curba etalon

în coordonatele $h(\text{mm}) - C(\text{mg/ml})$

4. Trasarea curbei etalon pentru Cu^{2+} . În scopul obținerii curbei etalon pentru determinarea cantitativă a cuprului se procedează în aceeași manieră. Măsurînd aceleași volume de soluție etalon ca și pentru Zn, în urma diluției la flacon cotat de 25 ml, concentrațiile vor fi: 0,0645; 0,129; 0,1935 și 0,258 mg Cu/ml.

Înregistrarea polarogramelor se face de la 0 V.

În soluție amoniacală Cu^{2+} se reduce pe electrodul picător de mercur în două trepte. Pentru determinări cantitative se ia în considerare cea de-a doua treaptă care este mai bine conturată.

5. Determinarea Cu^{2+} și Zn^{2+} din alamă. O probă de 0,2 g alamă se dizolvă în 2-3 ml HNO_3 conc. se evaporă la nișă pentru îndepărtarea oxizilor de azot și reziduiul se aduce cantitativ cu apă distilată într-un flacon cotat de 250 ml.

Într-un flacon cotat de 25 ml se măsoară 5 ml soluție obținută prin dizolvarea alamei, 0,5 ml soluție gelatină 0,1% și se completează la semn cu soluție de bază.

Se transvazează 5 ml în celula de electroliză, se adaugă un vîrf spatulă de sulfat de sodiu și se polarografiază de la -1,5 V. Se măsoară înălțimile treptelor de reducere ale Cu^{2+} și Zn^{2+} și pe baza curbelor de etalonare se determină conținutul de Zn și Cu din alamă folosind relațiile:

$$\% \text{ Zn} = \frac{C_x \cdot 25 \cdot 250 \cdot 100}{5 \cdot a \cdot 1000}$$

$$\% \text{ Cu} = \frac{C_y \cdot 25 \cdot 250 \cdot 100}{5 \cdot a \cdot 1000}$$

C_x reprezintă concentrația Cu (mg/ml) din curba de etalonare

C_y " " Zn (mg/ml) " " "

a - cantitatea de probă de alamă luată în analiză (g)

12.2.3. Dozarea polarografică a acizilor halogenati

În soluție tampon cu pH-ul cuprins între 6,8 și 10,4, acidul tricloracetic produce două unde polarografice ireversibile. Unele dintre ele se obțin în soluție de bază -tampon amoniacal de pH=8,2. Ambele trepte pot fi folosite pentru determinări cantitative și au $E_{1/2} = -0,84$ V, respectiv -0,159 V

Reacțiile de reducere ce au loc pe electrodul picător de mercur sînt:

- 1) $\text{Cl}_3\text{CCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2\text{HCCOO}^- + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$ (prima treaptă)
- 2) $\text{Cl}_2\text{HCCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{ClH}_2\text{CCOO}^- + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$ (treapta II)

În același domeniu de pH, acidul dicloracetic dă numai o singură treaptă, identică cu a doua undă polarografică a acidului tricloracetic, în timp ce pentru acizii monocloracetic și acetic nu se obțin trepte polarografice.

Pentru determinarea cantitativă a acidului tricloracetic se folosește prima treaptă, în timp ce concentrația acidului dicloracetic se obține prin evaluarea înălțimii treptei cu $E_{1/2} = -1,57 \text{ V}$, după aplicarea corecției necesare pentru influența acidului tricloracetic.

Reactivi

- 1) Soluție de bază. La o soluție de NH_4Cl 0,5 M se adaugă NH_4OH pînă se atinge un $\text{pH}=8,2$;
- 2) Acid tricloracetic pur ;
- 3) Acid dicloracetic pur .

Mod de lucru

1) Trasarea curbei de etalonare pentru acidul tricloracetic

Se cîntăresc la balanța analitică 1,5 g acid tricloracetic, se dizolvă în apă distilată și se aduce cantitativ la flacon cotat de 100 cm³. Soluția stoc obținută conține 15 mg/ml acid tricloracetic. În 4 flacoane de 25 ml se introduc 0,5; 1; 2; 3 ml soluție stoc și se completează la semn cu tampon amoniacal. Soluțiile vor conține 0,3; 0,6; 1,2 și 1,8 mg/ml. Se transvazează câte 5 ml în celula polarografică, se introduce un vîrf de spatulă de sulfat de sodiu și 3 picături de gelatină 1% și se înregistrează polarogramele de la -0,4 V la -1,9 V. Se măsoară înălțimile corespunzătoare primei trepte polarografice și se trasează curba de etalonare în coordonatele $h(\text{mm}) - C(\text{mg/ml})$.

2) Trasarea curbei de etalonare pentru acidul dicloracetic

Se cîntărește la balanța analitică 1 g acid dicloracetic, se dizolvă în apă distilată și se aduce cantitativ la flacon cotat de 100 ml. Din soluția stoc obținută ce conține 10 mg/ml se măsoară în 4 flacoane de 25 ml câte 1,2, 3, 4 ml. Se completează la semn cu tampon amoniacal de $\text{pH}=8,2$. Soluțiile vor conține 0,4; 0,8; 1,2 și 1,6 mg/ml. Se transvazează în celula polaro-

se amestecă 100 ml soluție inițială cu soluții 0,2 N de NaOH (volumele de NaOH sînt indicate în tabel.), (Tabele de calcul în chimia analitică; Ed. Tehnică, 1961).

pH-ul soluției tampon	$E_{1/2}$ V (față de RSC)
1,8	+0,18
3,4	0,10
5,2	0
7,0	-0,06
9,0	-0,13
10,7	-0,23

Trepte bine definite se obțin în soluție tampon bifatlat de potasiu-NaOH de pH=6,2 și tampon fosfat de pH 8.

Reactivi

-Soluție tampon de pH 6,2. Se amestecă 500 ml 0,1M ftalat acid de potasiu cu 470 ml soluție NaOH 0,1M și se diluează cu apă pînă la 1 litru;

-Soluție tampon fosfat de pH 8,0. Se amestecă 50 ml soluție 0,66 M KH_2PO_4 cu 950 ml soluție 0,066 M Na_2HPO_4 ;

-Soluție de acid oxalic 0,25 %

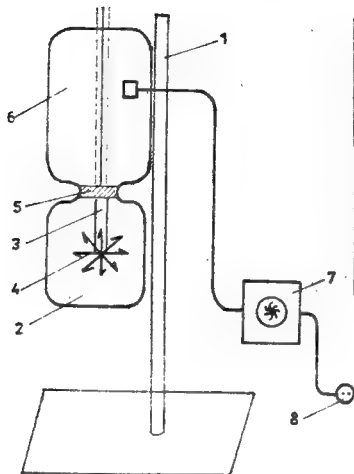
Trasarea curbei de talonare. Se prepară o soluție stoc de acid ascorbic ce să conțină 10 mg/ml.

În 4 flacoane etichetate de 25 ml se măsoară 1,2,3,4, ml din soluția stoc. Se completează la semn cu tampon fosfat de pH=8. Se transvazează câte 5 ml în celula de electroliză, se trece un curent de N_2 purificat timp de 5-10 min. Pentru îndepărtarea oxigenului și apoi se înregistrează polarogramele de la -0,1 V la +0,3 V.

Pentru fiecare soluție se înregistrează câte 2 polarograme, se măsoară înălțimea treptelor și se face medie aritmetică (\bar{h}). Se construiește curba etalon în coordonatele \bar{h} - C (mg/ml).

Pentru determinarea vitaminei C din fructe sau legume este necesară mai întîi extracția acesteia, extracție care se poate face cu soluție 1,5 % acid metafosforic sau soluție 0,25% acid oxalic. Ultima este preferabilă, deoarece poate fi păstrată mult timp, prezentînd o mare stabilitate.

O probă de 5-25 g fructe sau legume se extrage cu un volum cunoscut de soluție de acid oxalic 0,25% într-un extractor prezentat în (fig.12.5.), timp de 2-5 minute. Extractul se



- 1-stativ de susținere; 2-vas pt. probă (vol. 200-300 ml)
3-axul cuțitului; 4-cuțit lamelar (cu lame dispuse radial); 5-manson metalic cu filet și garnitură pentru fixarea vasului cu probă;
6-electromotor; 7-sistem pt. varierea turației;
8-sursă de curent.

Fig. 12.5. Extractor pentru fructe și legume (vit.C)

filtrează pe hîrtie de filtru uscată. Se ia o cotă parte de 10ml și se aduce la flacon de 25 ml cu soluție tampon și se înregistrează polarograma între -0,1 V și +0,3 V.

Conținutul de acid ascorbic se calculează după relația:

$$\% \text{ Vit.C} = \frac{C_x \cdot 25 \cdot V \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{V_1 \cdot a}$$

C_x = concentrația în acid ascorbic după curba de etalonare

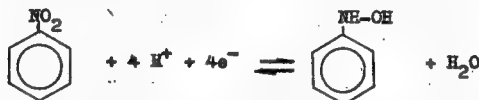
V_1 = volumul de extract folosit și diluat la 25 (10 ml)

V = volumul de acid oxalic 0,25 %

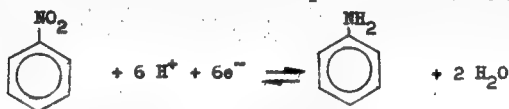
a = cantitatea de probă cîntărită.

12.2.5. Determinarea polarografică a nitrobenzenului

Nitrobenzenul se reduce pe electrodul picăturii de mercur într-o singură treaptă în mediu alcalin și neutru pentru 4 electroni, valoarea potențialului de semitreaptă depinzând de pH-ul soluției. Reacția de reducere este următoarea:



În mediu acid reducerea are loc pînă la anilină conform reacției:



Deoarece undele polarografice nu sînt bine definite în mediu acid, se preferă determinarea în mediu alcalin folosind tampon amoniacal, sau mediu neutru folosind tampon fosfat.

Reactivi și aparatură

- soluție etalon de nitrobenzen
- tampon amoniacal (NH_4OH 0,1 N + NH_4Cl 0,1 N)
- soluție gelatină 1%
- sulfat de sodiu

Determinările polarografice se efectuează la polarograful IP-60. Ca electrod de lucru se folosește electrodul picătură de mercur, iar ca electrod de referință - mercurul cu suprafață mare de la fundul celulei polarografice.

Mod de lucru. Soluția etalon de nitrobenzen se obține cîntărind la balanța analitică, într-o fiolă închisă, 1,000 g nitrobenzen pur, care se trece cantitativ cu apă distilată într-un flacon cotate de 1 litru. Soluția se agită energic, se aduce cu apă distilată la semn și se omogenizează. Ea va conține 1 mg/ml nitrobenzen.

Pentru trasarea curbei de etalonare, în 4 flacoane cotate de 25 ml se măsoară cîte 1,2,3,4 ml din soluția etalon de nitrobenzen, se adaugă 1 ml soluție gelatină și se completează la semn cu soluție tampon amoniacal. Soluțiile preparate vor

conține 0,04, 0,08, 1,2 și 1,6 mg/ml nitrobenzen. Se introduc 5 ml din prima soluție (cu concentrația de 0,04 mg/ml) în celula polarografică, se adaugă un vîrf de spatulă de sulfat de sodiu anhidru pentru îndepărtarea oxigenului și se polarografiază între 0 și -0,7 V cu o viteză de balcicaj de 400 mV/min; S=1/500; se repetă înregistrarea pentru a verifica reproductibilitatea, se măsoară înălțimea treptelor polarografice și se va folosi pentru trasarea curbei de etalonare înălțimea medie (\bar{h}). În aceeași manieră se procedează cu celelalte 3 soluții. Curba de etalonare se reprezintă în coordonatele: \bar{h} - concentrație (mg/ml nitrobenzen). Se obține o treaptă ce trece prin origine.

Pentru determinarea conținutului de nitrobenzen dintr-o probă tehnică, se cîntăresc la balanța analitică a g substanță și se aduc cantitativ la flacon cotate de volum V (valorile a și V se aleg astfel ca soluția obținută să conțină 0,8-1 mg/ml nitrobenzen). Din flaconul cotate se măsoară cu pipeta n (2-3) ml soluție. Se aduc la flacon cotate de 25 ml și în continuare se prelucurează cu și probele curbei de etalonare. După polarografiere și măsurarea înălțimii treptei polarografice, pe baza curbei de etalonare se calculează concentrația C_x .

Procentul de nitrobenzen din proba analizată se calculează cu relația:

$$\% \text{ Nitrobenzen} = \frac{C_x \cdot 25 \cdot V \cdot 100}{n \cdot a}$$

Observație: Determinarea polarografică a nitrobenzenului se poate face și utilizînd ca soluție de bază tampon fosfat, care se prepară astfel: se amestecă 990 ml soluție NaH_2PO_4 0,2 N cu 10 ml soluție acid citric 0,1 M.

Se procedează în același mod ca și la determinarea nitrobenzenului în tampon amoniacal, polarografierea începînd de la -0,3 V.

13. TITRAREA AMPEROMETRICA

13.1. Generalități.

Titarea amperometrică este definită ca o metodă de analiză în care punctul de echivalență se stabilește pe baza variației curentului de difuzie a ionului care se reduce sau care se oxidează pe un electrod polarizabil (menținut la un potențial bine determinat) în funcție de variația concentrației ionului respectiv în timpul titrării.

După natura celor doi electrozi utilizați, titrările de acest gen se împart în două categorii:

a) - titrări cu un electrod polarizabil și unul de referință, denumite titrări amperometrice și b) - titrări cu doi electrozi polarizabili, cunoscute sub denumirea de titrări bi-amperometrice.

Titarea amperometrică cu un electrod polarizabil.

Metoda are la bază proporționalitatea dintre curentul limită de difuzie și concentrația depolarizantului

$$i_d = K \cdot C$$

Ca și la determinările pelaregrafice, în cazul titrării amperometrice este necesar să se creeze condiții pentru polarizarea convenabilă a unuia dintre electrozi, precum și pentru micșorarea valorii căderii ohmice în soluție. Potențialul electrodului polarizabil se menține în tot timpul titrării la o valoare care să depășească cu 0,2 - 0,3 V valoarea potențialului de semitreapă a ionului pelaregrafic activ.

Micșorarea valorii căderii chimice a potențialului în soluție, se realizează prin introducerea electrolitelor indifferenți. În aceste condiții prin soluție trece curentul limită a ionului depolarizant, curent a cărei intensitate este proporțională cu concentrația acestuia.

Punctul final al titrării se determină pe cale grafică, netind în ordonată valorile curentului limită, de difuzie, iar în abscisă, volumul de titrant adăugat.

În scopul aplicării titrării amperometrice, este suficient ca unul dintre componenții reacției de titrare să fie activ

polarografic. În cazul în care nici unul dintre componenți nu posedă această proprietate, se poate folosi o altă substanță activă polarografic, denumită indicator polarografic. Acest gen de titrare poartă denumirea de titrare amperometrică cu indicator polarografic. Indicatorul polarografic trebuie să reacționeze cu titrantul după punctul de echivalență.

În funcție de substanța care se reduce sau se oxidează la potențialul dat al electrodului polarizabil, graficul titrării amperometrice va avea formele (fig. 13.1.).

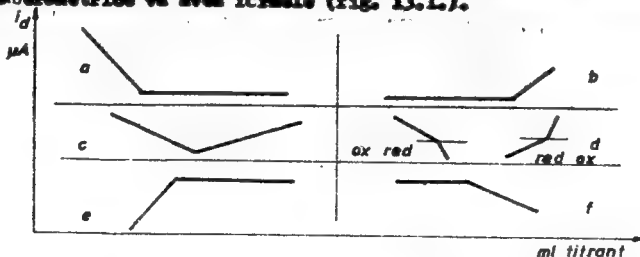


Fig. 13.1. Curbe de titrare amperometrică.

- numai ionii de determinat sînt electroactivi;
- numai ionii titrantului sînt electroactivi;
- ambii parteneri ai reacției de titrare sînt electroactivi;
- ambii parteneri ai reacției de titrare sînt electroactivi dar unul se oxidează celălalt se reduce;
- numai produșii de reacție sînt electroactivi;
- nici partenerii, nici produșii de reacție nu sînt activi polarografic - titrare cu indicator polarografic.

13.2. Aparatură.

Titrarea amperometrică poate fi efectuată cu cele mai simple scheme polarografice. În figura 13.2. este redată schema unei instalații de titrare amperometrică.

Celula amperometrică în care se introduce soluția de analizat este prevăzută cu doi electrozi dintre care unul indicator, polarizabil și unul de referință care de obicei este un electrod de calomel.

Cei mai folosiți electrozi indicatori sînt electrodul pi-

căter de mercur și electrodul de platină rotativ.

Electrodul picător de mercur se folosește în domeniul de potențial pînă la $-2,7$ V(ECS), în cazul reducerilor, și pînă la $+0,4$ V(ECS) în cazul oxidărilor.

În cazul determinării ionilor care se reduc (oxidează) la potențiale mai pozitive de $+0,4$ V(ECS) nu se poate folosi electrodul picător de mercur, deoarece la aceste potențiale începe dizolvarea mercurului. În aceste cazuri se folosesc electrozi metalici, de exemplu, electrodul de platină rotativ.

Electrodul picător de mercur este folosit în reacțiile de precipitare și în reacțiile cu formare de complecși, iar electrodul de platină rotativ este folosit în special pentru reacții redox, pînă la aproximativ $-0,2$ v (ECS).

În tabelul 13.1 sînt date o serie de substanțe ce se pot determina pe cale amperometrică.

Tabelul 13.1

Substanțe ce se analizează	Titrant	Produs de reacție	Tipul electrodului indicator
Pb^{2+} , Ba^{2+}	K_2CrO_4	precipitat	EPM
SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , Cl^-	$Pb(NO_3)_2$	precipitat	EPM
Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Te^{3+}	8-oxi- chineleină	precipitat	EPM
Cl^- , Br^- , I^- , CN^-	$AgNO_3$	precipitat	EPV
Bi^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+}	EDTA	complex	EPM
Fe^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	Produs de oxidare	EPV

EPM = electrod picător de mercur,

EPV = electrod de platină vibratorie.

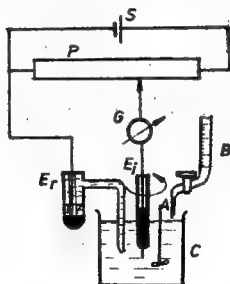


Fig. 13.2. Instalație pentru titrarea amperometrică:

C - celulă de titrare;

E_1 - electrod indicator;

E_2 - electrod de referință;

A - agitator;

B - biuretă;

S - sursă de curent;

P - potențiomtru;

G - galvanometru.

Electrodul rotativ de platină (fig. 13.3) poate fi confecționat dintr-o sîrmă de platină, de 6.- 8 mm lungime și 0,5 mm grosime, fixată într-un tub de sticlă.



Fig. 13.3

Electrod de platină
rotativ.

Electrodul este rotit de un motor, sincron cu 600 - 800 rot./min., viteză suficient de mare în scopul de a micșora grosimea stratului din imediata vecinătate a electrodului și de a menține condițiile de difuzie cît mai constante.

Electrodul indicator este polarizat prin aplicarea unei anumite tensiuni luată de la un potențiometr.

Uneori este necesar să se lucreze în absența oxigenului și în acest caz celula trebuie să fie închisă iar soluția barbotată cu un gaz inert fig.13.4.

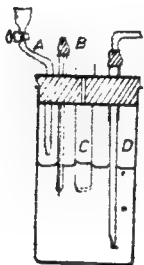


Fig. 13.4. Celulă de titrare

amperometrică: A - biuretă, B - elec-
trod picător, C - electrod auxiliar,
D - tub pentru introducerea de gaz
inert.

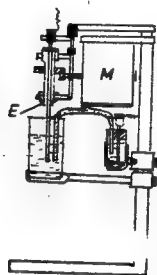


Fig.13.5. Dispozitiv

de titrare amperometrică
cu microelectrod de pla-
tină rotativ.

Avantajele metodei amperometrice de titrare.

Titrare amperometrică are următoarele avantaje:

1. Are o sensibilitate înaltă, se pot titra soluții mai diluate de 10^{-4} M. Sensibilitatea metodei de titrare amperometrică este de același ordin de mărime cu a metodei polarografice.

Precizia determinărilor este limitată de exactitatea măsurării volumelor și a citirii indicațiilor galvanometrului, putând să ajungă până la $\pm 0,2\%$.

2. Cu ajutorul acestei metode se poate determina orice substanță angajată într-o reacție în care cel puțin unul din participanți poate da un curent limită.

3. Metoda poate fi folosită și în cazul reacțiilor de precipitare din care rezultă un produs cu solubilitate mare cu condiția ca echilibrul să se stabilească rapid.

4. Se pot titra substanțe care nu sînt electroactive, dacă produsul de reacție sau titrantul se reduce sau se oxidentă pe electrod.

5. Prezența electroliților indiferenți, care introduc erori în titrările conductometrice, este necesară pentru eliminarea curenților de migrare.

6. Rezultatele determinărilor nu depind de caracteristicile celulei, temperatură, natura soluției de bază.

7. Titrarea se realizează foarte rapid, cu mijloace simple, fiind suficientă înregistrarea doar a cîteva puncte de pe curba de titrare înainte și după punctul de echivalență.

Influența variației de volum în timpul titrării.

Volumul soluției titrat-titrant crește în cursul titrării prin adăugarea de titrant și în consecință variația curentului limită de difuzie în funcție de volumul de titrant adăugat nu va fi lineară, ceea ce îngreuează seriazarea punctului final al titrării (scade concentrația pe unitatea de volum a ionului de determinat). Acest inconvenient se poate elimina pe două căi: a) prin corectarea valorii curentului limită determinat cu factorul de diluție după formula

$$i_{d \text{ corectat}} = i_{d \text{ det.}} \cdot \frac{V + v}{V}$$

unde V este volumul inițial al soluției de titrat, v -volumul

de titrant adăugat;

b) prin folosirea unei soluții de titrant de 10-20 ori mai concentrată decât soluția de analizat.

13.3. Determinări colorimetrice.

13.3.1. Determinarea ionului Fe^{2+} prin titrare colorimetrică cu $K_2Cr_2O_7$

Reacția care are loc în timpul titrării este:



Sistemele redox care iau parte la reacție sînt:



Reacția electrochimică:



La 2-3 ml soluție Fe^{2+} 0,01 N se adaugă 10 ml H_2SO_4 2N, se diluează și se titrează cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N, adăugînd porțiuni de 0,2 - 0,4 ml titrant citind i_d la un galvanometru. Se folosește ca electrod indicator electrodul de platină rotitor sau vibrator, căruia i se aplică un potențial de +1,0 V, față de electrodul saturat de calomel ca electrod de referință. La acest potențial numai ionii Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+} la electrodul de platină, iar ionii $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} și Fe^{3+} sînt inactivi polarografic. Se obține o curbă de titrare de forma a₂ (fig. 13.1). La potențialul de +1,0 V, oxigenul dizolvat nu se reduce și deci nu este necesară îndepărtarea O_2 din soluție. Erorile de titrare a Fe^{2+} nu depășește 1%, chiar pentru soluții ce conțin Fe^{2+} în concentrații de 10^{-3} ioni gram/litru.

Din curba de titrare se determină volumul de titrant consumat la echivalență (v ml titrant).

Se calculează concentrația soluției analizate folosind formula:

$$C = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot E_{Fe^{2+}} \cdot v}{n} \text{ g } Fe^{2+} / \text{litru}$$

în care $N_{K_2Cr_2O_7}$ = concentrația soluției de $K_2Cr_2O_7$ în val/litru,

$E_{Fe^{2+}}$ = echivalentul gram al Fe^{2+} , n = ml probă analizată, v = ml titrant consumat la titrare.

13.3.2. Determinarea ionului Pb^{2+} prin titrare cu $K_2Cr_2O_7$

Intr-un vas de titrare închis se introduc 5 ml $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M, se adaugă 5 ml soluție 0,1 % gelatină și 40 ml soluție tampon acid acetic-acetat de pH 4,2. Se înversează în soluție electrodul picăter de mercur și electrodul saturat de calomel. Se barbotează prin soluție un curent de H_2 , pentru îndepărtarea O_2 , timp de 15 minute. Se fixează potențialul electrodului polarizabil la -1,0 V. Se adaugă 1 ml soluție $K_2Cr_2O_7$ 0,05 M și se citește curentul mediu de difuzie. Se repetă operația de barbotare și adăugare a unei noi porțiuni de titrant, netind de fiecare dată valoarea i_d , pînă cînd volumul de titrant ajunge la 10 ml. Se reprezintă grafic i_d în funcție de volumul de titrant adăugat (forma curbei 13/a). Din grafic se determină volumul de titrant consumat la echivalență.

Se calculează concentrația titrantului.

Prepararea soluției tampon de pH = 4,2 - la un volum de soluție de concentrație 0,2 M în acid acetic și 0,2 M în KNO_3 , se adaugă acetat de sodiu 0,1 M pînă cînd pH-ul soluției devine 4,2.

La potențialul de -1,0 V este activ polarografie numai Pb^{2+} .

13.3.3. Determinarea ionului SO_4^{2-} prin titrare cu $Pb(NO_3)_2$

Intr-o celulă amperometrică închisă se introduc 25 ml soluție K_2SO_4 0,02 M, se adaugă 25 ml etanol 40 %. Se înversează electrodul picăter de mercur și electrodul saturat de calomel. Se barbotează prin soluție un curent de azot timp de 15 minute. Se fixează potențialul electrodului polarizabil la -1,0 V. Se adaugă porțiuni de 1 ml soluție $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M și se notează valoarea i_d după fiecare porțiune de titrant adăugat. Se reprezintă grafic i_d în funcție de volumul de titrant adăugat obținîndu-se o curbă de forma 13/b (la potențialul de -1,0 V sînt activi polarografie numai ionii Pb^{2+} din titrant).

Din curba de titrare se determină volumul de titrant consumat la echivalență și se calculează concentrația ionilor SO_4^{2-} din soluția analizată.

14. METODE DE CONDUCTOMETRIC

14.1. Generalități.

Conductometria cuprinde metodele care se bazează pe determinarea conductibilității soluțiilor. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliti se datorește deplasării ionilor prin soluție sub acțiunea unei diferențe de potențial aplicată între cei doi electrozi ai celulei de conductibilitate. Ioni pozitivi se deplasează spre catod iar cei negativi spre anod. Această mișcare ordonată a ionilor se numește migrare și constituie baza conductibilității electrice a soluțiilor de electroliti.

Între concentrația unui ion din soluție și contribuția ionului respectiv la conductibilitatea totală a soluției există relația:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot c} \sum_{i=1}^n c_i \lambda_i$$

în care: $1/R$ - conductibilitatea soluției;

$c = 1/s$ - constanta celulei în care;

l - distanța între electrozi; s - suprafața electrozilor;

λ_i - conductibilitatea echivalentă a ionului;

C_i - concentrația echivalentă (val/cm^3).

Determinările conductimetrice sînt posibile deoarece contribuția ionilor la conductibilitatea totală a soluției este diferită, din cauza diferenței ce există între conductibilitățile echivalente.

Valearea conductibilității echivalente a unor ioni la diluția infinită (Λ^∞) este redată în tabelul 1.

Conductibilitatea se poate determina în curent continuu sau în curent alternativ.

Determinarea conductibilității în curent continuu este limitată din cauza fenomenelor de electroliză și a fenomenului de polarizare a electrozilor care duc la variația conductibilității în timpul măsurărilor, deci produce erori.

Deși apar aceste fenomene la utilizarea curentului continuu, totuși prin dispozitive adecvate care să ducă la înlătu-

rărea acestor erori, se pot face și determinări de conductibilitate în curent continuu.

Tabelul 14.1.

Conductibilitatea echivalentă a unor ioni la diluție infinită (25°C), $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{val}^{-1}$.

Cationi	λ_{+}°	anioni	λ_{-}°
H^{+}	349,8	OH^{-}	198,6
Li^{+}	38,68	F^{-}	55,4
Na^{+}	50,10	Cl^{-}	76,35
K^{+}	73,50	Br^{-}	78,14
NH_4^{+}	73,30	I^{-}	76,84
Ag^{+}	61,90	NO_3^{-}	71,46
Mg^{2+}	53,06	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}$	40,90
Ca^{2+}	59,50	SO_4^{2-}	80,0
Ba^{2+}	63,6	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,1
Pb^{2+}	73,0	CO_3^{2-}	69,3
Fe^{3+}	68,0	HPO_4^{2-}	57,0

Apariția fenomenelor ce însoțesc electroliza se pot elimina prin determinarea conductibilității în curent alternativ. În prezența polarizării rezistența determinată este dată de expresia:

$$R_d = R \left(1 + \frac{p^2}{W^2 R^2} \right)$$

în care R_d este rezistența soluției în prezența polarizării, R este rezistența soluției în absența polarizării, p - tensiunea de polarizare, W - pulsația = $2\pi f$, f - frecvența.

Se vede că rezistența determinată se apropie mai mult de valoarea ei reală cu cât frecvența utilizată este mai mare. La valori mari ale frecvenței efectul proprietăților dielectrice ale apei nu este neglijabil, iar pe de altă parte descreșterea

frecvenței este limitată de apariția polarizării electrezilor.

În funcție de frecvența utilizată, determinările conductometrice în curent alternativ se împart în două categorii:

- metode de frecvență joasă care utilizează frecvențele până la 10^3 Hz. Tehnica de determinare a conductibilității la frecvență joasă este cunoscută sub denumirea de conductometrie.

- metode de frecvență înaltă care utilizează frecvențe de ordinul 10^6 Hz. Aceste metode utilizează celule cu electrozi așezați în exterior. Tehnica de determinare a conductibilității la frecvență înaltă este cunoscută sub denumirea de conductometrie la frecvență înaltă, oscilometrie sau impedantometrie.

14.2. Electrozi și celule de conductibilitate.

Pentru măsurarea conductibilității soluțiilor de electroliti se folosesc vase de sticlă (Pyrex) numite celule de conductibilitate, de diferite tipuri și dimensiuni, care depind de specificul măsurărilor.

Electrozii celulelor conductometrice sînt confecționați din platină platinată, în general cu suprafața de 1 cm^2 , în formă de disce sau plăcuțe dreptunghiulare. Distanța dintre electrozi depinde de specificul măsurărilor și anume: pentru soluții cu conductibilitate mică se folosesc electrozi cu suprafață mare, fixați la distanțe mici, iar pentru soluții cu conductibilitate mare se folosesc electrozi mici, așezați la distanțe mai mari.

Platinarea electrozilor are ca scop micșorarea efectelor de polarizare, catalizarea proceselor de descărcare a ionilor, împiedicînd în felul acesta acumularea produsilor de electroliză.

Conductometrul OK - 102/1 folosește un electrod clepet prezentat în fig. 14.1 (vezi prospect aparat).

Electrodul clepet conține trei inele de platină de care se racordează un cablu coaxial ecranat. Este un electrod cu formă specială care se deosebește de alte tipuri de electrozi prin suprafața bine definită și constantă a electrodului. Ecranarea asigură eliminarea cîmpurilor electrice perturbatoare.

În fig. 14.2. se prezintă partea frontală a conductometrului OK-102/1.

G1 - instrumentul de bază, sistem Deprez.

L1 - lampă de semnalizare pentru rețea.

S1 - comutator de rețea.

P1 - potențiometru CALIBRATION.

S5 - comutatorul domeniilor de măsurare
S3 - buton de revenire CALIBRATION.



Fig. 14.1. Electrode clopet

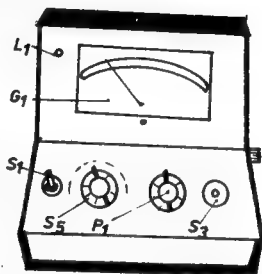


Fig. 14.2. Partea frontală a Conductometrului OK-102/1

Punerea în funcțiune a aparatului.

Se conectează aparatul la rețea cu ajutorul comutatorului de rețea S1 (se aprinde lampa de semnalizare pentru rețea, L1). Se lasă să se încălzească 5 minute.

Etalonarea înainte de măsurare.

Comutatorul domeniului de măsurare S5 se va așeza în poziția 150 μ S și se va apăsa butonul "Cal" S3. Acul instrumentului de măsură se va așeza cu ajutorul instrumentului P1 pe diviziunea marcată cu linia roșie. Această operație se va repeta și în poziția 500 μ S a comutatorului domeniului de măsurare S5. În acest caz însă instrumentul se va așeza pe linia roșie cu ajutorul potențiometrului "Cal" P2 (pe placă din spate a aparatului).

Măsurarea.

Soluția de măsurat se introduce într-un pahar (formă înaltă) și electrodul clopet, racordat în mod corect se va imersa în soluție în așa fel ca soluția să acopere complet toate trei inelele de platină ale electrodului clopet. Comutatorul domeniului de măsurare, S5, se va conecta în poziția de 500 mS, iar în mod treptat instrumentul se va conecta pe un domeniu de măsurare din ce în ce mai mare, până când pe ecranul instrumentului vom obține o valoare care să se poată bine citi. După

aceasta se va controla etalonarea aparatului. Se va apăsa butonul CALIBRATION S3. Acul instrumentului trebuie să se așeze pe linia reșie. In caz de abatere, corecția se va executa cu ajutorul potențiometrului CALIBRATION. După eliberarea butonului se va citi valoarea indicată.

14.3. Titrări conductometrice. Curbe de titrare.

Dependența liniară dintre concentrația unui ion din soluție și contribuția ionului respectiv la conductibilitatea totală a soluției permite urmărirea reacțiilor chimice pe cale conductometrică și constituie baza titrărilor conductometrice.

Titrarea conductometrică constă în determinarea variației conductibilității soluției analizate în funcție de volumul de titrant adăugat. punctul final al titrării se determină grafic, prin înțetăierea a două drepte: una reprezintă variația conductibilității înainte de punctul de echivalență, iar a doua, variația conductibilității după punctul de echivalență. Variația conductibilității pînă la punctul de echivalență este dată de diferența conductibilităților echivalente a ionilor care se înlocuiesc în timpul titrării, iar după punctul de echivalență este dată de conductibilitatea echivalență a ionilor excesului de reactiv adăugat.

În titrarea conductometrică, datorită faptului că conductibilitatea variază cu diluția, este necesar ca volumul soluției a cărei conductibilitate se măsoară, să se modifice foarte puțin. Din această cauză concentrația titrantului trebuie să fie de 10-20 ori mai mare decît a soluției ce se titrează. Pentru cazul în care volumul titrantului adăugat depășește cu 2 % volumul de titrat, este necesar să se facă corecția de volum prin înmulțirea valorii conductibilității găsite cu raportul $(V_e + V)/V_e$, în care V_e este volumul inițial, iar V volumul titrantului adăugat.

În imediata vecinătate a punctului de echivalență, liniile ce descriu variația conductibilității pot fi curbate.

Punctul de echivalență în general se determină pe cale grafică prin intersectarea porțiunilor drepte ale curbelor de titrare sau pe cale analitică, prin calcul, rezolvînd ecuațiile celor două drepte pentru punctul comun de intersecție.

14.3.1. Determinarea acizilor tari prin titrare cu baze tari.

La titrarea acizilor tari cu baze tari, sau invers, punctul de echivalență este net (fig. 14.3) putând fi ușor determinat.

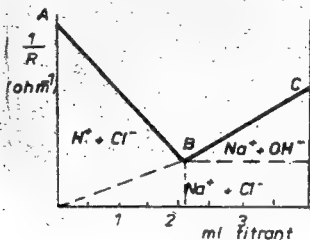
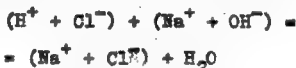


Fig. 14.3. Curba de titrare conductometrică a acidului clorhidric cu NaOH.

Exemplul tipic al unei astfel de titrări este determinarea HCl cu soluție standardizată de NaOH.



Linia punctată reprezintă contribuția sării formate la conductibilitatea totală a soluției.

În fig. 14.3 se observă o descreștere a conductibilității soluției de-a lungul dreptei AB datorită neutralizării ionilor de H_3O^+ prin adăugarea titrantului. Această descreștere continuă până când H_3O^+ din soluție atinge valoarea dată de produsul ionic al apei, adică până la punctul de echivalență. După punctul de echivalență, de-a lungul dreptei BC, conductibilitatea crește datorită excesului de titrant adăugat (NaOH). Panta dreptei BC este mai mică decât panta dreptei AB datorită valorii $\lambda_{OH^-}^{\circ}$ (= 198,6) mai mică față de cea $\lambda_{H_3O^+}^{\circ}$ (= 349,8).

Reactivi necesari:

- soluție de HCl de concentrație aproximativ 0,1 N;
- soluție standardizată de NaOH 1 N;

Mod de lucru.

Se ia în lucru un volum exact măsurat (v_1 ml) de soluție HCl se diluează cu apă distilată, se imersează electrodul clopot în soluție în așa fel încât cele trei inele de platină ale electrodului să fie acoperite de soluție. Se calibrează aparatul pe scara de măsură pentru care pe cadranul instrumentului se obține o valoare bine citibilă. Se adaugă apoi volume de câte 0,5 ml titrant, sub agitare continuă, măsurându-se

după fiecare porțiune de titrant adăugat conductibilitatea soluției în siemens (S), $1 \text{ S} = 1 \text{ ohm}^{-1}$, sau $\text{mS} = 10^{-3} \text{ S}$, sau $\mu\text{S} = 10^{-6} \text{ S}$. Se reprezintă grafic conductibilitatea în funcție de volumul de titrant adăugat. Din intersecția celor două drepte care descriu variația conductibilității înaintea punctului de echivalență și după punctul de echivalență se determină, prin extrapolare, volumul de titrant consumat la echivalență (v_2 , ml).

Se calculează concentrația soluției de HCl după relația:

$$C = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot v_2 \cdot E_{\text{HCl}}}{v_1} \text{ g HCl/litru}$$

în care N = normalitatea soluției standardizate de NaOH; v_1 = volumul soluției de HCl luat în lucru; v_2 = ml soluție standardizată de NaOH consumat la titrare (volumul la echivalență), E_{HCl} = echivalentul gram al HCl.

Titrarea conductometrică a acizilor și bazelor tari decurge cu exactitate mare, înlătură eroarea de indicator, se pot titra și soluții colorate de acizi și baze, dar datorită proprietăților aditive ale conductibilității soluțiilor titrarea conductometrică este afectată de erori atunci când soluția este contaminată cu CO_2 , SO_2 , NH_3 etc. din atmosferă.

14.3.2. Determinarea acizilor slabi prin titrare cu baze tari.

Pentru exemplificare se consideră titrarea soluției de CH_3COOH de concentrație aproximativ 0,1 M cu soluție standardizată de NaOH de concentrație 1 N. Forma curbei de titrare este prezentată în fig. 14.4.

În prima parte a neutralizării conductibilitatea ionilor de hidrogen scade mult mai repede decât creșterea conductibilității ionilor Na^+ și CH_3COO^- . Ioni acetati, rezultați prin ionizarea sării, deplasează echilibrul de disociere a acidului acetic către moleculele nedisociate. Acest lucru are ca rezultat apariția unui minim în prima porțiune a curbei de titrare. Continuând titrarea, conductibilitatea crește datorită acetatului de sodiu format. După punctul de echivalență (curba BC), când în soluție se introduce exces de NaOH, are loc o creștere accentuată a conductibilității datorită OH^- mari.

Poziția minimumului de pe curba de titrare este cu atât mai apropiată de punctul de echivalență, cât acidul este mai tare.

În jurul punctului de echivalență forma curbei de titrare este influențată și de hidroliza sării:

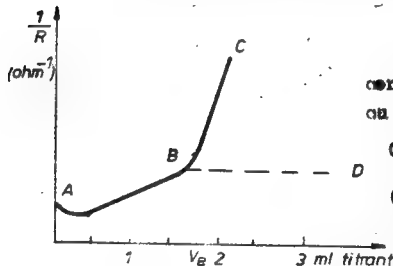
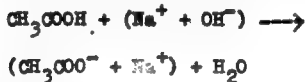


Fig. 14.4. Curba de titrare conductometrică a acidului acetic cu hidroxid de sodiu.



Datorită apariției ionilor OH^- în urma hidrelizei sării, se produce o creștere a conductibilității ceea ce duce la o rotunjire a curbei în apropierea punctului de echivalență.

Voluul de titrant consumat la echivalență se determină prin extrapolarea celor două drepte ce descriu variația concentrației înainte și după punctul de echivalență (fig. 14.4).

Tot în fig. 14.4 este indicată cu o linie punctată (BD) curba obținută când se folosește ca titrant o bază slabă, NH_4OH , care produce o creștere neînsemnată a conductibilității după punctul de echivalență din cauza disocierii reduse.

Când titrantul este o bază slabă, hidroliza sării influențează și mai mult alura curbei de titrare, ducând uneori la o deformare a curbei care împiedică determinarea punctului de echivalență.

Acizii foarte slabi cu pK_a cuprinși între 8 și 10 se pot titra cu baze tari în limita erorilor admisibile. Acești acizi contribuie cu o cantitate neglijabilă la conductibilitatea soluției, conductibilitatea soluției fiind dată chiar de la începutul titrării de sarea formată. În vecinătatea punctului de echivalență se produce de asemenea rotunjirea curbei datorită creșterii concentrației ionilor OH^- proveniți din hidroliza sării respective.

După punctul de echivalență, conductibilitatea crește rapid datorită excesului de bază tare adăugat.

Pentru a se observa clar punctul de inflexiune în cazul titrării acizilor și bazelor slabe este indicat a se folosi soluții relativ concentrate de titrant. Astfel este posibilă titrarea acizilor sau bazelor foarte slabe, cum ar fi: acidul boric - $K_a = 10^{-10}$; fenolul - $K_a = 1 \cdot 10^{-10}$; piridina - $K_b = 1,2 \cdot 10^{-9}$.

Pentru diminuarea efectului hidrolizei asupra punctului de echivalență se pot folosi titrările conductimetrice în medii neapoase sau parțial apoase. În prezența unui solvent organic hidroliza este redusă suficient de mult producându-se astfel o accentuare a liniarității curbei de titrare în vecinătatea punctului de echivalență.

Reactivii necesari, modul de lucru și calculele sînt ca și la titrarea acizilor tari cu baze tari.

14.3.3. Determinarea amestecurilor de acizi sau baze.

Un avantaj al titrării conductimetrice îl constituie posibilitatea determinării amestecurilor de acizi tari și acizi de tărie medie ($pK_a = 3$), acizi tari și acizi slabi ($pK_a = 7-8$) cî și a amestecurilor de baze tari și baze slabe.

La titrarea amestecurilor de acizi tari și acizi slabi cu baze tari sau baze slabe curba de titrare prezintă două inflexiuni corespunzătoare celor două puncte de echivalență: prima inflexiune corespunzătoare punctului de echivalență titrării acidului tare și a doua inflexiune corespunzătoare punctului de echivalență titrării acidului slab (fig. 14.5).

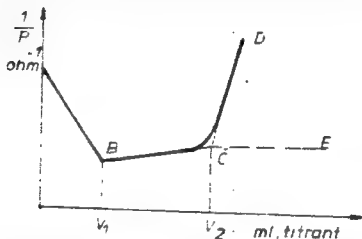


Fig. 14.5. Curba de titrare a amestecului de acid tare (HCl) și acid slab (CH_3COOH) cu NaOH sau NH_4OH .

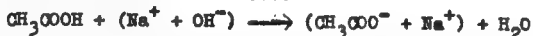
Pentru exemplificare se consideră determinarea unui amestec.

de HCl și CH_3COOH de concentrație aproximativ 0,1 N prin titrare cu soluție standardizată de NaOH 1 N.

La începutul titrării conductibilitatea scade liniar cu volumul de titrant adăugat, datorită neutralizării acidului tare (porțiunea AB din fig. 14.5), după reacția:



Începe apoi neutralizarea acidului slab (porțiunea BC fig. 14.5) după reacția:



Conductibilitatea crește ușor pînă la neutralizarea totală a CH_3COOH , datorită formării în soluție a ioniilor CH_3COO^- .

După al doilea punct de echivalență, adăugînd exces de bază tare, conductibilitatea crește brusc datorită excesului de OH^- pentru care $\lambda_{OH^-}^0 = 198,6$ (porțiunea CD fig. 14.5).

Dacă titrarea se execută cu o bază slabă, după al doilea punct de echivalență conductibilitatea rămîne aproximativ constantă (porțiunea CE fig. 14.5) datorită disocierii reduse a NH_4OH .

Reactivi necesari:

- soluție amestec de HCl CH_3COOH de concentrație aproximativ 0,1 N;
- soluție standardizată de $NaOH$, 1 N.

Pentru calculul concentrației soluției se folosesc relațiile:

$$C_1 = \frac{N_{NaOH} \cdot E_{HCl} \cdot V_1}{V} \text{ g HCl/litru}$$

$$C_2 = \frac{N_{NaOH} \cdot E_{CH_3COOH} (V_2 - V_1)}{V} \text{ g } CH_3COOH/\text{litru}$$

Pentru titrarea acizilor foarte slabi în prezența acizilor tari, pentru a se observa ambele puncte de echivalență trebuie să se folosească ca titrant o bază tare. Dacă în acest caz se folosește ca titrant o bază slabă, hidroliza sării formate din acidul foarte slab și baza slabă nu permite obținerea celui de al doilea punct de echivalență distinct.

14.3.4. Determinarea acizilor poliprotici.

Acizii poliprotici se comportă în soluție ca un amestec

de acizi slabi de tărie diferită, dar de concentrații egale. La titrarea cu o bază tare se va neutraliza mai întâi acidul la prima treaptă de ionizare și apoi acidul la cea de a doua treaptă de ionizare, dacă raportul constantelor de ionizare K_{a1}/K_{a2} este $> 10^4$. Pentru neutralizarea la ultima treaptă a acidului polivalent se aplică toate considerațiile expuse la titrarea acizilor slabi cu baze tari.

Determinarea acidului fosforic.

Acidul fosforic ionizează în trepte: $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1,30 \cdot 10^{-12}$. Raportul constantelor de ionizare arată că acidul fosforic se poate titra cu o bază tare pînă la fosfat primar sau pînă la fosfat secundar. În treapta a treia, acidul fosforic este prea slab, astfel încît nu se poate titra pînă la fosfatul terțiar, din cauza creșterii concentrației ionilor OH^- proveniți din hidroliza Na_3PO_4 care vor deforma curba de titrare, împiedicînd determinarea punctului de echivalență.

Curba de titrare a H_3PO_4 de concentrație 0,1 N cu soluție standardizată de NaOH 1 N, este prezentată în fig. 14.6.

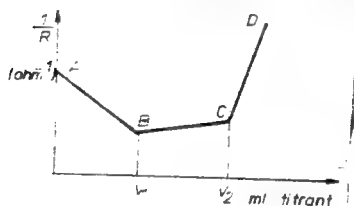
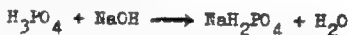


Fig. 14.6. Curba de titrare a acidului fosforic cu NaOH .

La începutul titrării conductibilitatea scade datorită neutralizării ionilor H_3O^+ proveniți din ionizarea

acidului fosforic în prima treaptă. Pe porțiunea AB a curbei de titrare are loc reacția:



deci v_1 reprezintă volumul de titrant consumat la titrarea acidului fosforic pînă la fosfat primar.

Porțiunea BC de pe curba de titrare corespunde reacției:



conductibilitatea crește datorită creșterii concentrației Na^+ în soluție, V_2 reprezentînd volumul de titrant consumat la titrarea acidului fosforic pînă la fosfat secundar. După acest punct conductibilitatea crește sensibil cu adăugarea titrantului datorită formării în soluție a ionilor OH^- prin hidroliza fosfatului secundar.

Calculul concentrației soluției de H_3PO_4 titrat se face cu ajutorul relației:

$$C = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_1}{n} \text{ g H}_3\text{PO}_4/\text{litru}$$

$$\text{sau } C = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_2}{n} \text{ g H}_3\text{PO}_4/\text{litru}$$

în care: n = ml soluție H_3PO_4 luați în lucru, N_{NaOH} = normalitatea soluției de titrant, V_1 = ml titrant consumat la primul punct de echivalență, V_2 = ml titrant consumat la cel de al doilea punct de echivalență.

14.3.5. Titarea prin reacții de precipitare.

Reacțiile de precipitare pot fi folosite în titrările conductimetrice pe baza scoaterii unui ion din soluție și înlocuirea lui cu un alt ion din titrant.

În acest caz exactitatea determinărilor este dată de viteza formării precipitatelor, de solubilitatea precipitatelor și de fenomenul de coprecipitare.

Cu cît solubilitatea precipitatului format este mai mare, cu atît curba este mai rotunjită în jurul punctului de echivalență. Pentru obținerea unor curbe nete este necesar să se folosească soluții concentrate.

În fig. 14.7 este redată curba de titrare a AgNO_3 cu NaCl .

În figura 14.7 este redată influența solubilității AgCl asupra punctului de echivalență, pentru diferite concentrații ale AgNO_3 .

Cationul titrantului trebuie să fie astfel ales încît conductibilitatea cationului care precipită și deci care este scos din sistem, să fie mai mare decît a celui cu care se face titrarea.

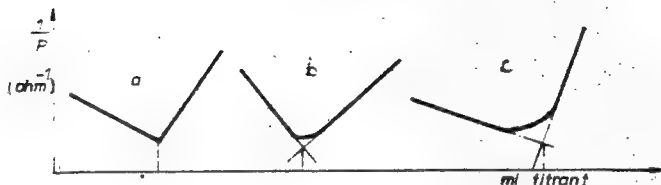


Fig. 14.7. Titrarea conductometrică a AgNO_3 cu NaCl .

- a) AgNO_3 10^{-2} M cu NaCl 1 M; b) AgNO_3 10^{-3} M cu NaCl 1 M;
c) AgNO_3 10^{-4} M cu NaCl 1 M.

În titrările conductometrice prin reacții de precipitare trebuie să se țină seama de o serie de factori care pot produce erori. Astfel precipitatul poate adera la suprafața electrodului avînd ca efect rotunjirea curbei de titrare în domeniul punctului de echivalență.

Efect asemănător produce fenomenul de coprecipitare, sau formarea unui precipitat cu compoziție neconstantă.

În multe cazuri se poate micșora solubilitatea prin adăugare de solvenți neapoși, de exemplu, la titrarea Pb^{2+} cu SO_4^{2-} , se poate folosi alcool etilic.

Titrarea conductometrică prin reacții de precipitare poate fi aplicată și la titrarea unui amestec de ioni diferiți cu acelaș reactiv cu condiția ca precipitatele formate să aibă solubilitate diferită. De exemplu se poate determina un amestec de Cl^- și Br^- prin titrare cu AgNO_3 . Solubilitatea AgCl este $1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l iar a AgBr $5,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Va precipita mai întâi AgBr avînd solubilitatea mai mică și apoi AgCl .

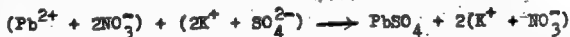
14.3.6. Determinarea unui amestec de Ba^{2+} și Pb^{2+} .

Titrarea conductometrică a acestui amestec de cationi este posibilă prin titrare cu K_2SO_4 , deoarece solubilitatea BaSO_4 este $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, iar a PbSO_4 $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, iar $\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^\circ = 63,6$, $\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^\circ = 73,0$ și $\lambda_{\text{K}^+}^\circ = 73,5$.

Va precipita mai întâi Ba^{2+} sub formă de BaSO_4 , timp în care conductibilitatea va crește pentru că ioni de Ba^{2+} sînt scoși din soluție și înlocuiți cu ioni K^+ care au conductibilitate mai mare. Reacția de precipitare este:



Adăugând în continuare K_2SO_4 , conductibilitatea rămâne constantă atît timp cît va precipita ionul Pb^{2+} , deoarece $^{\circ}\text{Pb}^{2+} < ^{\circ}\text{K}^+$.



După precipitarea totală a ionilor Pb^{2+} , adăugînd exces de K_2SO_4 conductibilitatea va crește.

Curba de titrare va fi de forma celei prezentate în fig. 14.8.

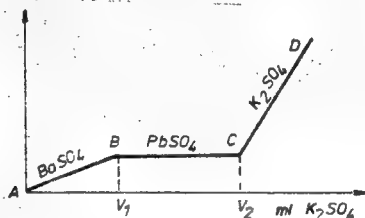


Fig. 14.8. Titrarea amestecului de Ba^{2+} și Pb^{2+} cu K_2SO_4 .

Mod de lucru.

Se iau în lucru 10 - 15 ml amestec azotat de bariu și azota de plumb de concentrație aproximativ 0,1 M (în fiecare ion), se diluează, se adaugă 5 ml alcool etilic absolut și se titrează cu soluție standard de K_2SO_4 1 M.

Din curba de titrare se determină volumele V_1 respectiv V_2 de K_2SO_4 consumate la titrarea Ba^{2+} și respectiv Pb^{2+} .

Calculul concentrației soluției de analizat se face cu ajutorul relației:

$$C_1 = \frac{M_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot V_1 \cdot M_{\text{Ba}^{2+}}}{V} \text{ g Ba}^{2+}/\text{litru}$$

$$C_2 = \frac{M_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot V_2 \cdot M_{\text{Pb}^{2+}}}{V} \text{ g Pb}^{2+}/\text{litru}$$

în care $M_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ = molaritatea soluției de K_2SO_4 ,

V_1 și V_2 = volumele de titrant corespunzătoare celor două puncte de echivalență,

V = ml soluție de analizat luată în lucru,

$M_{Ba^{2+}}$ și $M_{Pb^{2+}}$ = masele atomice.

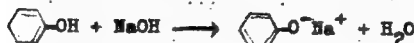
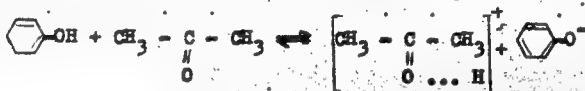
Titrările conductometrice prin reacții de precipitare pot fi combinate și cu titrările conductometrice prin reacții de neutralizare, făcând posibilă determinarea unor amestecuri de componenți cum ar fi: H_2SO_4 și K_2SO_4 titrați conductometric cu $Ba(OH)_2$. Curba de titrare în acest caz prezintă două puncte de echivalență, primul corespunzător neutralizării acidului și al doilea precipitării $BaSO_4$ provenit din K_2SO_4 .

Titrarea conductometrică poate fi utilizată și în cazul reacțiilor de complexare, dacă complexii formați au o stabilitate mare. De exemplu ionii Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} pot fi determinați prin titrare complexometrică cu complexan III (sarea disodică a acidului etilendiaminetetracetat).

14.3.7. Determinarea fenolului prin titrare conductometrică în înaltă frecvență, în mediu de acetonă.

Fenolul avînd un caracter foarte slab acid, în soluție apoasă nu poate fi titrat cu o soluție standardizată de hidroxid de sodiu. În mediu de acetonă se mărește caracterul acid al fenolului, acesta putînd fi titrat conductometric în înaltă frecvență cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu.

În mediu de acetonă au loc echilibrurile:



Mod de lucru.

Se dizolvă 9,4 g fenol în 50 cm³ apă distilată și se com-

pletează cu acetonă pînă la 1000 cm³. La 5-10 cm³ soluție fenol-acetonă se adaugă 20 cm³ soluție apoasă NaOH 0,1 n, se agită și se titrează în paharul aparatului pentru titrarea în înaltă frecvență (escilometru) cu o soluție apoasă de HCl 1 n. Se citesc indicațiile aparatului după adăugarea a cîte 0,5 cm³ acid clorhidric 1,0 n.

Curba de titrare este prezentată în figura 14.9.

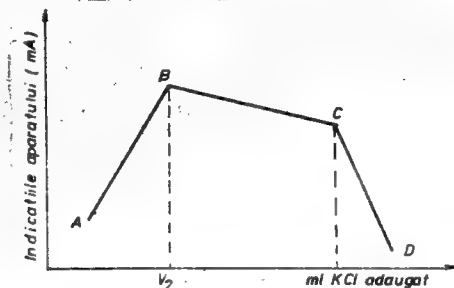
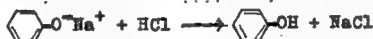
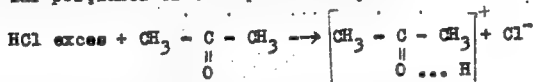


Fig. 14.9. Curba de titrare în înaltă frecvență a fenolului în mediu de acetonă.

Porțiunea AB corespunde neutralizării excesului de hidroxid de sodiu, porțiunea BC corespunde reacției:



iar porțiunea CD corespunde reacției:



ceea ce explică micșorarea conductibilității.

Din grafic se determină volumul V_2 de HCl care neutralizează excesul de NaOH adăugat.

Pentru determinarea cantității de fenol din probă se utilizează relația:

$$\% \text{ fenol} = \frac{V_1 N_{\text{NaOH}} - V_2 N_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{fenol}}}{1000} \cdot \frac{V}{a} \cdot 100$$

în care: V_1 este volumul de NaOH adăugat, N_{NaOH} - normalitatea soluției de NaOH, V_2 - volumul soluției de HCl de normalitate N_{HCl} , consumat la titrarea excesului de NaOH, E_{fenol} - echivalentul gram al fenolului, v - volumul probei de analizat, V - volumul balonului cotat, a - grame probă dizolvată în flaconul cotat.

În practica analitică, pentru a putea compara conductibilitatea unor electroliți, unitatea de conductibilitate se exprimă pe bază de echivalență. Se definește conductibilitatea echivalentă a unei soluții de electrolit (Λ), conductibilitatea specifică a unei soluții care conține un echivalent gram pe cm^3 (distanța dintre electrozi de un cm și secțiunea atît de mare încît să cuprindă un echivalent gram de substanță).

15. METODE COULOMETRICE DE ANALIZA

15.1. Generalități

Metodele coulometrice de determinare cantitativă a unui component în soluție, utilizează procesul de electroliză și se bazează pe măsurarea cantității de electricitate consumată în timpul electrolizei, fie pentru desfășurarea cantitativă a reacției de oxidare sau de reducere a componentului la unul dintre electrozi, fie pentru desfășurarea reacției de generare prin electroliză a reactivului titrant corespunzător componentului respectiv, în cantitate echivalentă sau cantitatea de component care se determină.

Dacă determinarea coulometrică implică în timpul electrolizei un transfer de electroni direct între electrod și componentul de determinat, determinarea coulometrică se numește primară sau directă. De exemplu reducerea directă a componentului de determinat, ionul Fe(III) la catod:



Cînd transferul de electroni este mijlocit de un intermediar care generează prin electroliză reactivul titrant ce reacționează apoi cu componentul de determinat, determinarea coulometrică se numește indirectă, secundară sau titrare coulometrică. De exemplu reducerea indirectă a componentului de determinat, ionul Fe(III) cu ionul Ti(III) generat prin electroliză într-un proces primar, din Ti(IV) :



Ti^{4+} = intermediar coulometric

În determinarea coulometrică secundară este necesar ca pentru cele două reacții electrochimice care au loc, în exemplul de mai sus, cantitatea de electricitate consumată să fie echivalentă cu a reacției globale:



Proportionalitatea dintre cantitatea de electricitate consumată și cantitatea de component determinată este respectată numai dacă reacția care se desfășoară la electrod în timpul electroлізу decurge cu un randament de curent de 100 %, aceasta echivalează cu faptul că la electrod nu se desfășoară "reacții parazite".

Asigurarea unui randament de curent de 100 % se realizează prin stabilirea (controlul) corespunzătoare a potențialului electrodului de lucru. În funcție de modul în care se realizează acest lucru distingem două procedee coulometrice:

- procedeul coulometric la potențial constant al electrodului și intensitate variabilă, numit procedeu coulometric potențioelectric;
- procedeul coulometric la potențial variabil și intensitate constantă de curent, numit procedeu coulometric amperostatic.

În coulometria potențiostatică, potențialul electrodului se stabilizează extern prin reglarea continuă a tensiunii aplicată celulei de electroлізу.

În timpul electroлізу are loc transferul de electroni direct între componentul de determinat și unul dintre electrozi, a cărui potențial se menține constant față de un electrod de referință.

Intensitatea curentului descrește exponențial în conformitate cu relația:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-Kt}$$

$$Q_t = \int_0^t i_t \cdot dt$$

în care: i_0 ; i_t = intensitatea curentului în momentul inițial, respectiv la timpul (t), (amperi); Q_t = cantitatea de electricitate care trece prin celulă pînă la timpul (t) (coulombi); t = timpul de electroлізу (secunde); K = constantă.

În coulometria amperostatică potențialul electrodului de lucru se stabilizează intern cu ajutorul unui intermediar coulometric, pentru că prin electroлізу acestui intermediar se generează reactivul titrant, acest procedeu se numește și titrare coulometrică.

Intermediarul coulometric poate fi o substanță adecvată care se introduce în celula de electroliză sau poate fi chiar solventul sau materialul electrodului.

Dacă în titrarea coulometrică reactivul titrant este generat chiar în celula unde se află soluția cu componentul de determinat, procedeul se numește titrare coulometrică cu generare internă. Dacă generarea reactivului titrant se efectuează în exteriorul celulei cu soluția de analizat, procedeul se numește titrare coulometrică cu generare externă.

În titrarea coulometrică momentul de echivalență se pune în evidență, potențiometric, amperometric, fotometric sau cu ajutorul indicatorilor adecvați.

Pentru calculul cantității de component titrată se determină cantitatea de electricitate (Q) prin măsurarea timpului de electroliză corespunzător momentului de echivalență, deoarece intensitatea curentului de electroliză este constantă:

$$Q_t = i \cdot t \quad (\text{coulombi}), \quad \text{în care}$$

i = intensitatea curentului de electroliză, (amperi); t = timpul de electroliză, (secunde).

Cantitatea de electricitate (Q) se poate măsura și direct la coulometru. Se calculează apoi cantitatea de component titrată egală cu Q/F echivalenți:

$$F = 1 \text{ Faraday} = 96.487 \text{ coulombi}$$

15.2. Titrări coulometrice

15.2.1. Titrarea coulometrică amperostatică a H_2SO_4 cu HO^- generat intern

Titrrarea are drept scop determinarea concentrației unei soluții de H_2SO_4 și se bazează pe generarea de HO^- prin electroliza unei soluții de Na_2SO_4 .

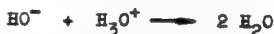
La catod are loc reacția de formare a hidrogenului, în spațiul catodic se generează ioni de HO^- .



La anod are loc reacția de formare a oxigenului; în spațiul anodic se generează ioni de H_3O^+



Datorită formării ionilor de H_3O^+ în spațiul anodic acesta trebuie separat de spațiul de titrare al H_2SO_4 lucru care se realizează cu ajutorul unei frită. În felul acesta ionii de HO^- generați electrolitic în spațiul catodic vor titra numai ionii de H_3O^+ proveniți din ionizarea acidului:



Aparatură și reactivi

- Coulometru electronic; -celulă de electroliză; -electrozi de platină; -întrerupător; -agitator magnetic; -frită; -cronometru; sulfat de sodiu, soluție 1M; -fenolftaleină, soluție alcoolică 1%

Modul de lucru. Din soluția de H_2SO_4 a cărei concentrație se determină, se măsoară un volum (V_1) ml soluție care se aduce la semn într-un balon cotate de capacitate (V_b) ml. Din această soluție se măsoară cote părți (V_p) ml într-un pahar cilindric de 250 ml (1). Se diluează proba de acid cu un volum corespunzător de apă distilată. Se adaugă aprox. 10 ml soluție de Na_2SO_4 1M și

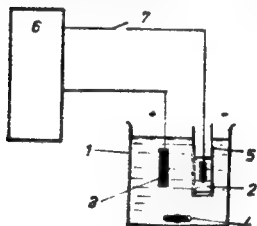


Fig.15.1. Schema instalației de titrare coulometrică.

1-2 picături soluție de fenolftaleină. În soluție se introduc cei doi electrozi de Pt (2= anodul, 3= catodul) și agitatorul magnetic (4). Pentru separarea spațiului anodic de cel catodic, anodul se montează în frită (5) în care se introduce de asemenea soluție de Na_2SO_4 1M. Celula de electroliză se leagă în serie cu coulometrul (6) și întrerupătorul (7). Se pornește agitatorul, se închide circuitul și simultan cu fixarea intensității curentului de electroliză la valoarea (care se menține constantă) între 25-60 mA se pornește și cronometrul.

Se efectuează titrarea (adică generarea ionilor de HO^- prin electroliză) până la virajul fenolftaleinei în soluție, moment în care se oprește cronometrul și după aducerea intensi-

tății curentului la zero se întrerupe circuitul cu ajutorul întrerupătorului. Se oprește și agitarea. Electrozii și frita, după ce se scot din soluție se spală cu apă distilată, la fel și agitatorul magnetic.

Interpretarea rezultatelor experimentale

- Se calculează cantitatea de electricitate (Q) în coulombi și cantitatea de H_2SO_4 titrată (în vali) din cota parte de (Vp) ml soluție; apoi se calculează normalitatea soluției inițiale de H_2SO_4 ,

- Din aceeași soluție se vor măsura cote părți a cîte (Vp) ml în flacoane conice de 300 ml și se va titra cu soluție de 0,1 N de NaOH în prezența aceluiași indicator;

- Se va calcula normalitatea soluției de H_2SO_4 și se va compara cu cea determinată prin titrare coulometrică.

Rezultatele măsurătorilor și determinărilor efectuate se vor trece în tabelul 1 și 2.

$$M_{H_2SO_4} = 98,00$$

Tabelul 1. Titrare coulometrică

Vi ml	Vb ml	Vp ml	Nr. probă	i A	t sec	Q=i.t coulombi	Nr.vali H_2SO_4 tit. Q/F	Concentrația sol. de H_2SO_4 N
----------	----------	----------	--------------	--------	----------	-------------------	----------------------------------	---

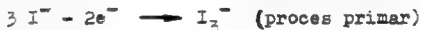
Tabelul 2. Titrare cu soluție de NaOH 0,1 n

Vi ml	Vb ml	Vp ml	Nr. probă	V (echiv) ml	Conc. NaOH 0,1N	Nr.vali H_2SO_4 titr.	Concentrația H_2SO_4 N
----------	----------	----------	--------------	--------------------	--------------------	-------------------------------	--------------------------------

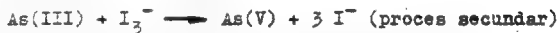
15.2.2. Tittrarea coulometrică amperostatică a As(III) cu Iod (I_2) generat intern

Se va determina cantitatea de As(III) dintr-o probă luată în analiză, (V) ml soluție, prin titrare cu I_2 generat intern prin electroliză în urma oxidării iodurii pe anod de Pt.

Reacția la anod constă în generarea iodului:



Iodul va oxida As(III) la As(V):



La catod are loc reacția de formare a hidrogenului:



pH-ul soluției poate fi cuprins între 7,0-8,5. În soluție mai alcalină iodul disproporționează. În mediu puternic acid este necesar să se îndepărteze oxigenul dizolvat (prin barbota-re cu azot) deoarece poate oxida iodura de potasiu, dând erori la determinare în minus. Momentul echivalenței se marchează cu ajutorul amidonului.

Aparatură și reactivi

Coulometru, -celulă de electroliză, -electrozi de platină -întrerupător, -agitator magnetic, -bicarbonat de sodiu, iodura de potasiu soluție 1M, -amidon soluție 1%.

Modul de lucru. Se realizează montajul din figura 14.1. Într-un pahar cilindric (1) de 150 ml se introduce: 50 ml apă distilată, 3,5 g NaHCO_3 (pentru crearea pH-ului optim), apoi 5 ml soluție 1M de KI și 1-2 ml soluție de amidon 1%.

Se introduc apoi cei doi electrozi de Pt (2=anodul, 3=cato-dul) și miezul magnetic (4). Celula de electroliză se leagă în serie cu coulometrul (6) și întrerupătorul (7).

Se pornește agitatorul magnetic, se închide circuitul, se fixează intensitatea curentului la 9-10 mA și se electrolizează soluția (1-2 secunde) până la virajul în albastru datorită iodului format, după care se oprește electroliza, reducând la zero intensitatea curentului.

În această soluție se introduce proba de As(III) care urmează a fi titrată (V_1) ml (soluția se va decolora). Se fixează intensitatea curentului de electroliză la o valoare constantă (între 50-100 mA) și simultan se pornește cronometrul. Se titrează până la un nou viraj al indicatorului în soluție, care corespunde echivalenței. În acest moment se oprește cronometrul, se

aduce la zero intensitatea curentului și se întrerupe circuitul.

În această titrare nu mai este necesară separarea spațiului anodic de cel catodic, deoarece produșii obținuți prin electroliză nu deranjează determinarea.

Interpretarea rezultatelor experimentale

- Se calculează cantitatea de electricitate (Q) în coulombi și cantitatea de $As(III)$ titrată (în val) din (V_1) ml soluție; apoi se calculează masa de $As(III)$ titrată.

- Probe identice de $As(III)$ se vor titra cu o soluție de iod 0,01 N în prezența amidonului. Soluției de $As(III)$ adusă la un pH aproximativ neutru i se adaugă 1-1,5 g $NaHCO_3$, 1-2 ml soluție de amidon și se titrează cu iod pînă la virajul în albastru persistent. Se calculează masa de $As(III)$ titrată. Se vor compara rezultatele obținute cu cele două metode. $M_{As} = 74,92$.

Rezultatele măsurătorilor și determinărilor efectuate se vor trece în tabelele 3 și 4.

Tabelul 3. Titrarea coulometrică

Nr. probă	Volum probă V , ml	i amperi	t (sec)	$Q=i.t$ (coulombi)	Nr.vali de $As(III)$ titrată Q/F	Masa de $As(III)$ titrată (g)
-----------	----------------------	------------	-----------	--------------------	------------------------------------	-------------------------------

Tabelul 4. Titrarea soluției de I_3^- 0,01 N

Nr. probă	Volum probă V , (ml)	$V_{echiv.}$ (ml)	Concentrația I_3^- 0,01 N	Nr. vali de $As(III)$ titrat	Masa de $As(III)$ titrată (g)
-----------	------------------------	-------------------	-----------------------------	------------------------------	-------------------------------

16. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICA

16.1. Generalități

Spectroscopia de emisie se ocupă cu prelucrarea semnalului radiant emis de către sistemul de analizat, adus în prealabil într-o stare excitată cu ajutorul unei surse energetice. Procesul de emisie a radiațiilor se datorește excitării electronilor cu anumite surse energetice. Electronul excitat trece de pe un nivel inferior (stare fundamentală) pe un nivel superior (stare excitată). În această stare excitată rămâne un timp foarte scurt , 10^{-8} s , după care revine în starea energetică normală, cu emiterea radiației monocromatice, a cărei frecvență se determină după relația :

$$E_n - E_m = E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (16.1) \text{ în care}$$

ν - frecvența radiației emise ; h - constanta lui Planck egală cu $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg/sec ; λ - lungimea de undă măsurată în Å (angström)
 E_n - starea energetică excitată ; E_m - starea energetică inițială

Dacă se ține seama de numărul de undă $\bar{\nu} = 1/\lambda$ și de relația (16.1) se poate scrie :

$$\bar{\nu} = \frac{E_n}{h c} - \frac{E_m}{h c} \quad (16.2)$$

Raportul E/hc se mai numește termen spectral și se notează cu T . Relația (16.2) devine :

$$\bar{\nu} = T_n - T_m \quad (16.3)$$

Relația (16.3) reprezintă expresia matematică a principiului de combinare a lui Ritz : fiecare tranziție electronică poate fi descrisă ca o combinaire între doi termeni spectrali .

Rezultă că există o regularitate în distribuția liniilor spectrale, acestea putând fi grupate în serii ce converg spre lungimi de undă tot mai mici, până ce ajunge la limitele seriei. Fiecare serie de linii prezintă termenul spectral comun T_m și termenul spectral variabil T_n . Rezultă că spectrele fiecărui element sînt constituite dintr-un număr de linii ale căror caracteristici depind de mărimile potențialului de excitare și structura atomilor (masa și sarcina nucleului, numărul de electroni și altele). În cazul elementelor grele numărul de linii existente poate ajunge de ordinul miilor (Fe, Mo, W, Ti etc) .

La bazele analizei spectrale de emisie stau două fenomene:

1. atomii fiecărui element sînt caracterizați prin linii spectrale specifice ;

2. intensitatea fiecărei linii spectrale depinde de concentrația atomilor în plasma în care are loc excitare.

Principiul fenomen stă la baza analizei calitative, iar cel de al doilea la baza determinărilor cantitative.

Linii spectrale utilizate în analiză

Pentru fiecare atom, cel mai ușor se produc tranzițiile de la nivelul fundamental (neexcitat) la primul nivel excitat. De aceea și tranzițiile inverse, însoțite de emisie se produc cel mai frecvent în același mod. Aceste linii au căpătat denumirea de linii de rezonanță, ele fiind liniile cu intensitatea cea mai mare din spectrul fiecărui element.

Linii de rezonanță fiind cele mai intense din spectru, prezintă o importanță deosebită atât pentru determinările calitative cât și pentru determinarea unor concentrații foarte mici de elemente, însă nu în toate cazurile se pot utiliza, fie din cauza domeniilor de lungime de undă inaccesibile studiului, fie că apar în domenii în care placa fotografică nu este sensibilă, putându-se utiliza în acest caz și alte linii caracteristice.

Linii caracteristice fiecărui element se numesc linii analitice. În afara acestor linii se mai pot folosi : liniile analitice de control, liniile analitice ajutătoare, care apar la ridicarea conținutului de element. Toate aceste linii sînt tabelate sau trecute în atlase sau cataloage spectrale. În anexa

2. sînt trecute liniile analitice și de control ale unor elemente.

Analiza spectrală cantitativă se bazează pe relația dintre intensitatea liniei spectrale emise (I_λ) și concentrația elementului (C) în vaporii din sursa de iluminare, redată prin ecuația :

$$I_\lambda = K C^b \quad (16.4)$$

în care K este o constantă ce depinde de mai mulți factori, iar b este coeficientul de autoabsorbție.

Logaritmand expresia (16.4) se obține :

$$\log I_\lambda = b \log C + \log K \quad (16.5)$$

Din dreapta reprezentată de ecuația (16.5) se pot determina coeficienții b și K.

Dependența dintre I_λ și C se poate realiza prin mai multe procedee, din care amintim : metoda curbei de etalonare, metoda celor trei linii, metoda sectorului logaritmico. Aceste metode vor fi descrise la capitolele respective.

16.2. Spectrometria de emisie atomică în flacără

16..2.1. Principiul metodei. caracteristici. flacără sursă spectrală

Spectrometria de emisie atomică în flacără (flamfotometria) se bazează pe excitarea termică a atomilor metalelor prin energia primită de la o flacără și măsurarea intensității radiațiilor caracteristice atomilor excitați cu un detector fotoelectric .

Comparativ cu alte surse de excitare, flacără prezintă următoarele caracteristici :

- temperatura mai coborâtă permite excitarea unui număr limitat de atomi (ale căror potențiale de excitație sînt mai mici de 5 eV) ;
- spectrele obținute au un număr redus de linii , ceea ce face posibilă separarea spectrală cu o aparatură relativ ieftină ;
- în flacără se realizează condiții constante de excitare și alimentare cu substanța de analizat, ceea ce conduce la determinări rapide, reproductibile și precise .

Prin mărirea temperaturii flăcării și perfecționarea tehnicilor de descompunere a spectrului s-a ajuns ca numărul elementelor ce pot fi determinate prin această metodă să crească la circa 40 .

Flacără folosită ca sursă spectrală, se obține prin arderea unui amestec de gaz combustibil (carburant) cu aer sau oxigen (comburant), într-un arzător .

Temperatura flăcării variază în funcție de amestecul gazos utilizat și de raportul de amestecare a gazului combustibil cu aerul sau oxigenul .

Temperaturile maxime ale diferitor flăcări sînt prezentate în tabelul 16.1.

Tabel 16.1. Temperatura maximă a diverselor flăcări

Carburant	Comburent	Reacția	Căderea dega- jată, kcal/mol	Tempera- tura °C
Oxid de carbon	oxigen aer	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	- 68	2350 1900
Hidrogen	oxigen aer	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	- 58	2660 2000
Metan	oxigen aer	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-191,8	2677 1875
Propan	oxigen aer	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-530	2850 1925
Acetilenă	oxigen aer	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$	-106,7	3100 2100

Pentru a servi drept sursă spectrală flacăra trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

- să nu prezinte spectru propriu sau acesta să fie cât mai redus ;
- să funcționeze liniștit ;
- să permită introducerea uniformă a probei ;
- să nu aibă caracter nociv .

În metodele curente de analiză prin emisie, absorbție și fluorescență atomică, soluțiile de analizat sînt fin dispersate sub formă de aerosoli cu diametrul sub 20-30 μ și introduse în flăcără cu ajutorul unui curent de aer sau oxigen comprimat .

Pulverizarea trebuie să dea naștere la picături uniforme extrem de fine, care să nu condenseze pe pereții conductelor , să formeze aerosoli stabili ce se dispersează cât mai omogen în gazul de combustie și livrează o flăcără liniștită. Se realizează o pulverizare cu atît mai fină cu cît viteza aerului este mai mare și cu cît tensiunea superficială și vîscozitatea lichidului sînt mai mici .

În flăcără au loc o serie de procese și echilibre și anume : evaporarea solventului, disocierea combinației de analizat, excitarea atomilor, ionizarea, asocierea, autoabsorbția, difuzia. Schematic aceste procese pot fi reprezentate astfel :

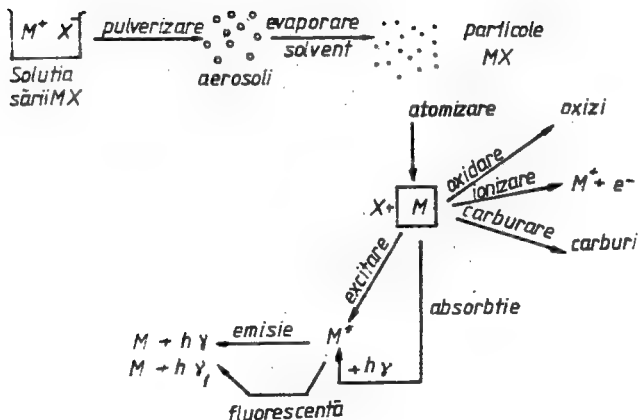


Fig.16.1. Schema proceselor ce au loc la introducerea unei substanțe în flacără

Penomenele de oxidare, ionizare, carburare, absorbție sînt nedorite în fotometria de emisie și de aceea parametrii de flacără trebuie reglați corespunzător pentru a le diminua sau înlătura .

Din cele prezentate este evident că pentru obținerea unor rezultate corecte, reproductibile, trebuie ca, în cadrul aceleiași serii de determinări, condițiile reacțiilor care au loc în flacără să fie menținute identice .

Legile de bază

Intensitatea liniei spectrale (radiației emise), I , depinde de numărul atomilor care participă la tranziții în unitatea de timp, n , precum și de energia radiantă emisă , $h\nu$.

$$I = nh\nu \quad (16.6)$$

Pe de altă parte , dacă în sursa de excitație se stabilește un echilibru termic, atunci numărul atomilor excitați, N_n

la nivelul energetic E_n este dat de relația lui Boltzmann :

$$N_n = N_0 \cdot \frac{e^{-\frac{E_n}{KT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{KT}}} \quad (16.7)$$

unde :

N_0 - numărul total al atomilor la nivelul energetic E_0 , din unitatea de volum ;

E_n și E_0 - ponderile statistice ale atomilor cu energiile E_n și E_0 .

K - constanta lui Boltzmann = $1,38047 \text{ ergi.grad}^{-1}$

T - temperatura absolută .

Deoarece nu toți atomii excitați emit radiații, se introduce coeficientul de probabilitate al lui Einstein, A_{n_0} , ce caracterizează probabilitatea ca atomul excitat să treacă de la starea E_n la starea E_0 prin emisie :

$$n = A_{n_0} \cdot N_n \quad (16.8)$$

Intensitatea radiației emise va fi :

$$I = A_{n_0} \cdot N_0 \cdot \frac{E_n}{E_0} \cdot \frac{1}{\sum \frac{E_i}{E_0}} \cdot \frac{1}{KT} \cdot h\nu \quad (16.9)$$

Conform acestei relații, intensitatea radiației corespunzătoare unei anumite linii spectrale este direct proporțională cu numărul atomilor introduși, N_0 , deci cu concentrația metalului în probă. La o concentrație constantă a atomilor excitați intensitatea liniei spectrale depinde de energia nivelului excitat și de temperatura sursei de excitare. Intensitatea emisiei este mai mare pentru tranziții între nivele energetice apropiate și crește cu temperatura sursei .

În flăcările obișnuite ($1000 - 3000^\circ\text{C}$) numai un număr foarte mic din numărul total de atomi prezenți în flăcără sînt excitați. Majoritatea atomilor fiind în stare fundamentală , N_0 poate fi exprimat și în funcție de presiunea parțială a speciei metalice respective în flăcără ;

Pe baza legii gazelor : $P_N = N_0 \cdot KT \quad (16.10)$

Înlocuind valoarea lui N_0 în relația ce dă intensitatea emisiei se obține relația de bază a analizei cantitative prin fotometrie de flăcără :

$$I = P_M \frac{h\nu}{KT} A_{n_0} \cdot \frac{\frac{E_n}{E_0}}{\frac{E_n}{KT}} \quad (16.11)$$

16.2.2. Aparatură și dispozitive utilizate

Orice fotometru de flacără se compune din patru dispozitive principale :

- 1) dispozitivul de atomizare și excitare ce cuprinde re-gulatele de presiune a gazelor, sistemul de pulverizare și arzătorul ;
- 2) instalația optică și sistemul de dispersie a radiațiilor luminoase. Ca elemente de dispersie se pot utiliza filtre , prisme sau rețele de difracție ;
- 3) dispozitivul de detecție cu rolul de a transforma semnalul luminos în semnal electric. În acest scop se utilizează celule fotoelectrice sau fotomultiplicatori ;
- 4) dispozitivul de măsurare a semnalului. Semnalul obținut este amplificat și măsurat cu ajutorul unui instrument de citire directă în unități de transmitanță sau absorbanță .

Majoritatea aparatelor moderne permit amplificarea semnalului de fotodetecție în așa fel încât valoarea indicată de aparatul de măsură să coincidă (în cifre) cu concentrația soluției.

Schema de principiu a unui fotometru de flacără este prezentată în figura 16.2.

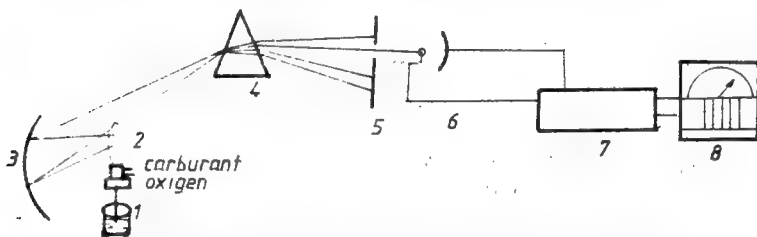


Fig. 16.2. Schema de principiu a unui flamfotometru

- 1.-proba de analizat; 2.- flacăra; 3.- oglindă colimatoare; 4.- prismă; 5.- fantă; 6.- fotodetector; 7.-amplificator; 8.- aparat de măsură .

Descrierea și funcționarea fotometrului de flacără
SPEKOL - ZEISS

În figura 16.3. este prezentată o vedere generală a fotometrului de flacără Spekol-Zeiss și a amplificatorului ZV .

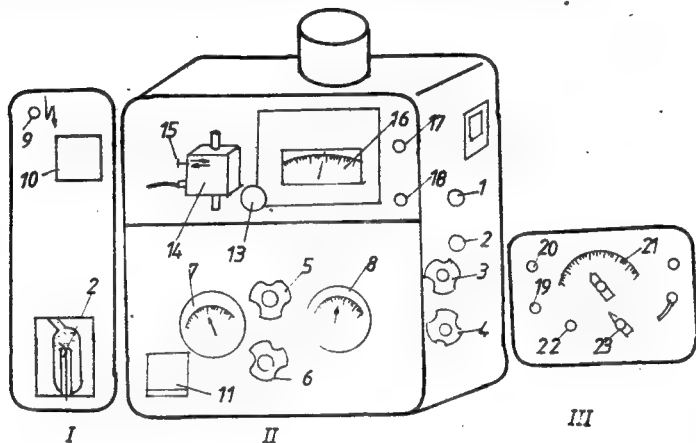


Fig. 16.3. Vedere lateral stînga (I) și din față(II) a fotometrului de flacără Spekol Zeiss și a amplificatorului ZV(III)

1. Stuț intrare acetilenă; 2. Stuț intrare aer comprimat; 3. Rozetă manevră reglaj brut acetilenă; 4. Reglaj brut aer; 5. Reglaj fin acetilenă; 6. Reglaj fin aer; 7. Manometru pentru acetilenă; 8. Manometru pentru aer; 9. Buton pentru aprinderea flăcării; 10. Vizor pentru observarea funcționării arzătorului; 11. Locaș pentru introducerea probei; 12. Pulverizator; 13. Buton pentru fixarea lungimii de undă; 14. Bloc fotocelule; 15. Buton schimb fotocelule; 16. Aparat de măsură; 17. Buton fixare punct zero (amplificator interior); 18. Buton fixare punct zero (amplificator exterior); 19. Întrerupător pornit-oprit; 20. Comutator pentru alegerea scării de amplificare; 21. Potențiomtru pentru fixarea punctului zero; 22. Potențiomtru pentru fixarea punctului zero; 23. Potențiomtru pentru fixarea punctului zero.

Flamfotometrul Spekol Zeiss utilizează ca sursă de excita-re o flăcăre alimentată de acetilenă (sau propan) și aer com-primat. Presiunea gazelor este reglată cu ajutorul unor reduc-toare în două trepte - la buteliile de gaze comprimate și în in-teriorul aparatului (reglaj brut, rețetele 3,4 , reglaj fin , rețetele 5,6) și controlată cu manometre (domeniul de măsura-re o 15 Kgf/cm² pentru aer comprimat , 8 , și respectiv o-400 mm/WS pentru acetilenă, 7).

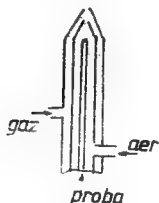


Fig.16.4.
Arzător

Arzătorul , în care amestecul se realizează în momentul aprinderii (fig. 16.4), se află într-o cameră de ardere separată, izolată termic de restul părților componente ale apa-raturii . Flacăra se aprinde cu o scînteie de înaltă frecvență (buton 9) și se observă printr-un dispozitiv cu orificiu și oglindă (10). Soluția de analizat se pulverizează cu ajutorul unui pulverizator sau injector cu aer comprimat (12) iar ceața formată se introduce în flăcăre .

Pentru a mări intensitatea radiației emise, spatele flăcării se fixează o oglindă concavă care dirijează mina emisă spre instalația de dispersie . Separarea spectrală a radiației emise se face într-un monocromator cu grilă (dome-niul spectral 330-850 nm) ; fixarea domeniului spectral dorit se face prin rotirea butonului 13 .

Drept receptori de radiații servesc două fotocelule: o ce-lulă EGS (sensibilă la albastru, $\lambda = 300-600$ nm) și o celulă EG (sensibilă la roșu, $\lambda = 600-750$ nm) , (14,15) .

Curentul dat de celulele fotoelectrice este amplificat în amplificatorul " Spekol ZV " și citit în unități-procent de transmitanță , la aparatul de măsură 16 .

Modul de lucru

După conectarea aparatului la sursa de curent electric, se une în funcțiune instalația de aer comprimat și cu ajutorul re-ductorului de presiune de stabilizează o presiune de lucru între 0,4-0,6 Kgf/cm². Se deschide apoi ventilul de la butelia de ace-tilenă și se reglează presiunea de lucru la 80 mm col./WS. Se manevrează butonul 9 pentru aprinderea flăcării .

După reglarea flăcării, aparatul se lasă 15-20 minute pentru a intra în regim normal de funcționare. În acest timp se pulverizează apă bidistilată în flacără, se stabilește lungimea de undă și se pune în funcțiune celula fotoelectrică corespunzătoare.

Se pune apoi în funcțiune amplificatorul auxiliar, alegând o scală de amplificare în așa fel încât să se poată măsura soluția de etalonare cu cea mai mare concentrație.

Se verifică și se corectează valoarea de zero cu ajutorul potențiometrului de la amplificator (pulverizând apă bidistilată). Se fotometrează probele pentru curba de etalonare, începând cu concentrația cea mai mică. Se repetă determinarea fiecărei probe de cel puțin două ori, făcându-se media valorilor obținute. Timpul de pulverizare optim este de circa 10 secunde pentru fiecare probă.

După fiecare determinare se aspiră apă bidistilată, pentru spălarea pulverizatorului și arzătorului, pînă cînd acul galvanometrului indică zero.

La scoaterea din funcțiune a instalației se fac aceleași operații dar în ordine inversă: se oprește instalația de acetalenă și se așteaptă pînă cînd se observă stingerea flăcării, apoi se oprește instalația de aer comprimat.

16.2.3. Determinări cantitative

Metodele fotometriei de flacără se aplică exclusiv în analiza cantitativă a soluțiilor apoase, la baza lor stînd legătura dintre concentrația unui element din probă și intensitatea radiațiilor spectrale emise de atomii acestuia, aflați în stare de vapori în flacără. Se pot determina în prezent un număr de cca. 40 elemente, metoda caracterizîndu-se prin sensibilitate și specificitate ridicată, (tabel 16.2).

Ca și în celelalte metode instrumentale, compoziția cantitativă a soluțiilor de analizat se determină prin comparație cu o serie de soluții de compoziție cunoscută. Realizarea practică a acestui principiu se poate obține prin mai multe variante.

Metoda curbei de etalonare

Dintr-o probă (etalon primar) a substanței de determinat se prepară, prin diluare, o serie de soluții etalon de concentrație cunoscută și crescătoare, cu ajutorul cărora se stabilește

variația emisiei funcție de concentrație. Se trasează curba de etalonare (de concentrație) (fig. 16.5).

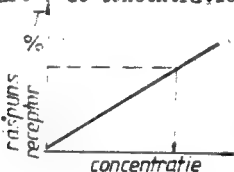


Fig. 16.5. Curba de etalonare

În aceleași condiții de lucru se efectuează citirile pentru soluția de analizat, cu ajutorul curbei de etalonare determinându-se concentrația necunoscută.

Metoda comparativă sau a soluțiilor etalon

Metoda constă în introducerea consecutivă a soluției de analizat și a unei soluții etalon în flacăra arzătorului și citirea indicațiilor corespunzătoare la galvanometru. Concentrația soluției necunoscute se determină cu ajutorul relației :

$$\frac{C_x}{C_{et}} = \frac{I_x}{I_{et}}$$

unde I_x și I_{et} sînt indicațiile galvanometrului .

Metoda adaosului

După stabilirea emisiei soluției de analizat (I_x), acestei soluții i se adaugă o cantitate cunoscută din elementul de dozat (C_{et}) și se repetă determinarea emisiei (I_1), care corespunde acum sumei concentrației necunoscute și cunoscute .

$$\frac{C_x}{C_x + C_{et}} = \frac{I_x}{I_1}$$

Tabel 16.2. Sensibilitatea metodei spectrometriei de emisie în flacăra pentru determinarea unor elemente ușor excitabile

Element de determinat	Linia spectrală nm	Sensibilitate $\mu\text{g/ml}$	Element de determinat	Linia spectrală nm	Sensibilitate $\mu\text{g/ml}$
Li	670,8	0,01	Sr	460,7	0,1
Na	589-589,8	0,001	Mg	285,2	5,0
K	766,5-766,9	0,01	In	451,1	0,3
Rb	794,8	0,1	Cu	328,8	1,0
Cs	421,7	0,01	Ar	338,8	2,0

Metodica de lucru în determinările flamfotometrice

O determinare cantitativă în spectrometria de flacără presupune compararea probei cu un set de etalonare, la aceeași lungime de undă. Se prepară deci o soluție etalon primar, din care prin diluție, se obțin probele pentru curba de etalonare.

Deoarece natura anionului influențează emisia, se recomandă utilizarea de săruri care au același anion cu soluțiile de analizat. La prepararea soluțiilor standard se vor folosi reactivi de cea mai mare puritate, evitând adăosul de alte substanțe ce pot deveni surse de impurificare. În cazul substanțelor higroscopice, ex. NaCl, trebuie să se elimine apa prin încălzire, până la greutate constantă, la temperatura de 105-110 °C.

În tabelul 16.3 sînt prezentate concentrațiile și modul de preparare a unor soluții etalon uzuale.

Tabel 16.3. Prepararea soluțiilor etalon

Element	Forma de utilizare	Masa g	Reactivi	Volum l	Concentrația
Al	Al	1	HCl 1:5, apă	1	1 mgAl/ml
Ba	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1,7786	apă	1	1 mgBa/ml
Ca	CaCO ₃	2,4973	HCl 5%, apă	1	1 mgCa/ml
Cs	CsCl	1,2670	apă	1	1 mgCs/ml
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	3,4920	apă	1	1 mgCu/ml
Fe	Fe	1,0	11 ml HCl 6N, apă	1	1 mgFe/ml
Li	Li ₂ CO ₃	2,4725	8 ml HCl conc, apă	1	1 mgLi/ml
Mg	MgSO ₄ ·7H ₂ O	10,135	apă	1	1 mgMg/ml
Mn	MnO ₂	1,5828	HCl conc, apă	1	1 mgMn/ml
K	KCl	1,9069	apă	1	1 mgK/ml
Rb	RbCl	1,4148	apă	1	1 mgRb/ml
Na	NaCl	2,5418	apă	1	1 mgNa/ml
Sr	SrCO ₃	1,6848	HCl, apă	1	1 mg /ml

Pentru trasarea curbei etalon se iau 5 baloane cotate de 100 ml în care se aduc volume convenabile de soluție etalon, determinate de sensibilitatea dozării elementului și se completează cu apă (solvent) la semn. Se excită în flacără, pe rând fiecare din standardele astfel preparate, pentru lungimea de undă caracteristică fiecărui element și se notează deviația corespunzătoare obținută la galvanometru. Se recomandă să se înceapă cu soluțiile cele mai diluate.

Se excită apoi în flacără proba de analizat, păstrînd aceleași condiții de lucru ca în cazul standardelor și se notează deviația corespunzătoare obținută la galvanometru.

Se reprezintă grafic curba de etalonare, $I = f(c)$ cu valorile citite pentru soluțiile standard ale elementului considerat. Cu valoarea I_x , de pe curba de etalonare se determină concentrația C_x a elementului de analizat.

Dacă concentrațiile în probele de analizat sînt mai mari decît cele din curba de etalonare, se fac diluții succesive pînă la încadrarea acestora în domeniul curbei de etalonare.

16.2.3.1. Determinarea elementelor alcaline :

Li, Na, K, Rb, Cs

De cele mai multe ori, sodiul și potasiul intră în compoziția diferitor materiale (soluri, roci, minerale, produse vegetale sau animale) în concentrații de ordinul 10^{-2} - 10^{-3} , în timp ce litiul, rubidiul, cesiul sînt în general considerate ca elemente urme (concentrații de ordinul 10^{-5} - 10^{-6}).

Modul de lucru

Probe de roci, minerale, soluri (0,5-1 g) sînt solubilizate prin dezagregare umedă acidă (H_2SO_4 , HNO_3 , HF). Pentru produse vegetale și animale, proba (aprox. 5 g) poate fi solubilizată fie prin dezagregare acidă, fie prin calcinare la 500 °C și dizolvarea cenușei cu HCl. Se separă prin filtrare silica insolubilizată apoi se precipită fierul și aluminiul (elemente interferente) cu $CaCO_3$ solid la pH = 7,6-7,8. Filtratul este tratat cu un volum egal de alcool etilic pentru precipitarea calciului. După filtrare se îndepărtează alcoolul prin evaporare, iar soluția este adusă la un flacon cotate de 50 ml și se analizează flamfotometric la lungimile de undă : litiu 671 nm, sodiu 589 nm, potasiu 767 nm, cesiu 852 nm, rubidiu 780 nm sau 795 nm.

Soluțiile etalon sînt preparate din sulfati de litiu, cesiu, rubidiu în prezența elementelor de bază, sodiu și potasiu, în cantități convenabile.

16.2.3.2. Determinarea elementelor : Mg, Ca, Sr, Ba

Din grupa metalelor alcalino-pămîntoase, calciul este în general considerat ca element de bază în mediul natural : roci, soluri, substanțe biologice .

Magneziul, considerat ca element urmă, se determină puțin prin flamfotometria clasică, sensibilitatea determinării fiind redusă (practic se pot decela numai concentrații mai mari de 1 $\mu\text{g Mg/ml}$. Metoda necesită separarea chimică, adesea dificilă, a elementelor jenante, în particular metale alcaline și alcalino-terose.

Bariul și stronțitul se pot doza ușor flamfotometric, în concentrații scăzute și în prezența unor mari cantități de calciu. Radiațiile spectrale cele mai recomandate sînt : pentru stronțiu - 461 nm sau 681 nm , iar pentru bariu - 827 nm (cea mai sensibilă), radiația de la 555 nm nu este utilizată în prezența calciului (se suprapune benzii oxidului de calciu).

Pentru aceste determinări se utilizează flacăra aer-acetilenă și hidrogen-oxigen, intensitatea emisiei Sr și Ba fiind proporțională cu concentrația elementelor pînă la valori de mai multe sute de $\mu\text{g/ml}$.

Numeroase elemente interferă la dozarea stronțului și bariului. Sodiul, potasiul, calciul în exces perturbă emisia; efectul este minim și poate fi ușor corijat. Alumiul și fosforul au un efect de reducere a emisiei de care trebuie ținut seama . Pentru dozarea stronțului și bariului din roci, minerale, o cantitate convenabilă de probă este mineralizată prin dezagregare acidă - după eliminarea excesului de acid soluția este adusă la volum corespunzător sensibilității determinării .

16.2.3.3. Metode de analiză cu extracție în solvenți organici

Adăugarea în mediul^y apos a unui solvent organic miscibil (alcooli, acetonă) are ca efect creșterea intensității emisiei în flăcără, eliminarea sau reducerea interferențelor, stabilizarea combustiei flăcării. Pe de altă parte, posibilitatea pulverizării în flăcără a solvenților organici ca : cloroform ,

tetraclorură de carbon, alcool amilic, permite extinderea domeniului de aplicare a spectrometriei de flacără : elementele sub formă de oxinați, ditizonati, etc, sînt extrase în cloroform și pulverizate direct în flacără . Se poate realiza astfel eliminarea interferenței elementelor de bază și concentrarea elementelor urmă într-un volum convenabil pentru analiză .

Dozarea fierului din aliaje neferoase

Pentru dozarea fierului din aliaje neferoase (de Al, Cu, Ni, conținînd de asemenea Mg, Zn, Si, P) se propune următoarea metodă :

O cantitate convenabilă de probă conținînd 0,5-3,5 mg Fe este solubilizată și adusă la un volum de aprox. 10 ml (pH ajustat la 0,5-1,0) într-o pîlnie de extracție. Se adaugă 10 ml acetilacetonă, se agită, se separă faza organică. În soluția apoasă se repetă extracția cu 5 ml acetilacetonă. Soluțiile organice sînt aduse la flacon cotat de 25 sau 50 ml și flamfotometrate în flacăra acetilenă-oxigen la 372 nm. Curba de etalonare se trasează cu ajutorul unor extracte de fier în acetilacetonă preparate în același mod :

16.3. Spectrografia în arc și scînteie

16.3.1. Surse de excitare

Metodele de excitare cele mai frecvent întîlnite în spectrografia de emisie sînt arcul electric, scînteia electrică, jeturile de plasmă, evaporarea cu laser, încălzirea în câmp de microunde .

Sursa de excitare are rolul de a aduce substanța în stare de vapori, de a o disocia în atomi și a excita atomii obținuți.

Arclul electric. Se obține prin trecerea unui curent de 2-30 amperi între doi electrozi aplicîndu-se un potențial de ordinul zecilor sau sutelor de volți ; se obține o temperatură între 2000 °C - 8000 °C , ce depinde de caracteristicile electrozilor și regiunea în care are loc descărcarea . Curentul care menține arcul este transportat de electronii ce circulă de la catod la anod (figura 16.6) .

Fluxul de electroni emiși de catod bombardează anodul pe care apare o pată anodică . La rîndul lor ioni pozitivi ce apar

în urma descărcării bombardează catodul formînd pe acesta o pată catodică. Pata anodică prezintă o temperatură mai mare cu cca. 1000 °C decît cea pe pată catodică și de aceea fenomenul este folosit pentru mărirea selectivității analizei prin îmbogățirea primelor descărcări cu fracțiunile mai volatile și fotografiînd spectrele tocmai în aceste momente. Catodul fiind bombardat cu ioni mai grei decît electronii se autodistruge mai ușor trebuînd să fie înlocuit periodic.

În funcție de curentul de generare se deosebește arcul în curent continuu sau alternativ ; după tensiunea de lucru se deosebesc arcuri de joasă tensiune și de înaltă tensiune .

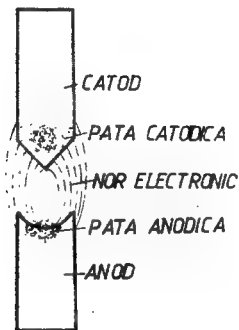


Fig. 16.6
Schema arcului electric

Majoritatea elementelor, cea mai mare parte a metalelor și unele nemetale, sînt excitate în arc cu o sensibilitate suficientă pentru analiza chiar a urmelor .

În tabelul 16.4 sînt date potențialele de ionizare ale unor elemente și temperatura utilă .

Tabel 16.4. Temperatura și potențialul de ionizare a unor elemente în arc electric

Element	Potențial ionizare V	Temperatura absolută K	Element	Potențial ionizare V	Temperatura absolută K
Cs	3,9	2900	Ag	7,6	5400
K	4,3	3200	Mg	7,7	5400
Na	5,4	3800	Cu	7,7	5400
Al	6,0	4300	Fe	7,9	5500
Co	6,1	4300	Si	8,2	5700
Ti	6,8	4800	Zn	9,4	6500
Cr	6,8	4800	Hg	10,4	6900
Mn	7,4	5200	As	10,5	7200
Mo	7,4	5200	P	11,0	7500
			C	11,3	7700

Scînteia electrică. Scînteia electrică se produce prin descărcarea unui condensator C în circuitul a doi electrozi E ce sînt în circuit cu o inductanță L și o rezistență R (figura 16.7)

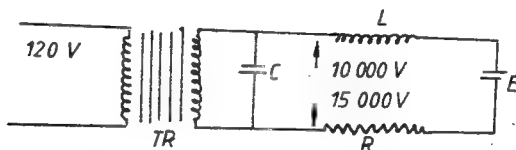


Fig.16.7. Generator de scînteie prin descărcarea unui condensator .

Tensiunea de rețea se ridică de la 120 V la 12.000-15.000V. Curentul de bobină a transformatorului Tr încarcă condensatorul C pînă cînd tensiunea atinge valoarea necesară străpungerii eclatorului E . În acest moment eclatorul se ionizează și după străpungerea care durează cam 10^{-8} secunde , tensiunea lui scade brusc pînă la valoarea tensiunii rețelei. Datorită prezenței în circuitul de alimentare a inductanței L, încărcarea și descărcarea condensatorului prezintă caracter oscilatoriu, curentul

putându-se calcula după relația :

$$I = V \sqrt{\frac{C}{L}}$$

unde : I - amplitudinea curentului (în amperi) ; V - tensiunea în volți ; L- inductanța măsurată în henry, C-capacitatea în farazi.

I poate atinge valori foarte mari, de sute de amperi, ceea ce conferă obținerea unei energii foarte mari, putându-se excita majoritatea elementelor, temperatura putând să ajungă pînă la 10.000 °C.

Datorită temperaturii ridicate a plasmei majoritatea atomilor se găsesc în stare ionizată și spectrul obținut va prezenta caracter ionic sau mixt, ionic și atomic.

Dat fiind faptul că în faza de vapori concentrația atomilor probei nu este prea mare, intensitatea liniilor spectrale va fi mai scăzută decît în cazul utilizării arcului. Din acest motiv, scînteia este preferată atunci cînd se cere o precizie mai mare decît o sensibilitate deosebită. Spectrele în scînteie se utilizează pentru analiza materialelor cu punct coborît de topire, analiza soluțiilor și gazelor.

16.3.2. Spectrografe și spectrometre de emisie.

Dispozitive.

Aceste aparate prezintă aceleași dispozitive optice, deosebindu-se după modul de detecție ; la spectrometre sistemul de detecție se bazează pe fenomenul fotoelectric , în timp ce la spectrografe se folosește înregistrarea fotografică a radiațiilor cu ajutorul unei fotoemulsii pe plăcă sau film.

Principalele dispozitive ale spectrografului sînt :

- sursa de excitare și sursa de alimentare ;
- colimatorul și fanta colimatorului ;
- dispozitivul de dispersie ;
- dispozitivul de înregistrare a radiațiilor ;
- dispozitive anexă de studiere a radiațiilor

(spectroproiector , microfotometru) .

Schema de principiu a unui aparat spectral este dată în figura 16.8.

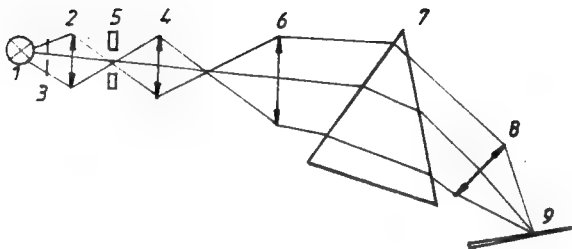


Fig. 16.8

Radiația pornește de la sursa (1) , este focalizată cu ajutorul lentilelor (2) și (4) și reglată cu o difragmă intermediară (3) . Fanta de intrare (5) permite o reglare a lărgimii de la 1 la 1000μ și are rolul de a permite trecerea radiației spre obiectivul colimatorului (6) , sistemul de dispersie (7) (prismă sau rețea), obiectivul de focalizare al camerei (8) care formează imaginea spectrului ce este imprimată pe suprafața unei plăci fotografice (9) .

Aparatele de acest tip se numesc spectrografe. Dacă spectrul este baleiat și intensitatea radiațiilor la diferite lungimi de undă este înregistrată cu ajutorul unor fotodetectori (fotocelule sau fotomultiplicatori) aparatul este denumit spectrometru. In aparatele cu structură modulară între aceste două categorii nu poate fi trasată o limită netă, ceea ce face ca cei doi termeni să fie utilizați în mod egal.

Spectrograful cu rețea plană PGS-2

Aparatul este destinat analizei spectrelor de emisie în domeniul ultraviolet, vizibil și infraroșu apropiat .

Materialul de analizat se poate excita prin descărcări electrice în arc sau în scînteie .

Radiațiile emise sînt dirijate printr-un sistem optic tip Ebert (figura 16.9.) .

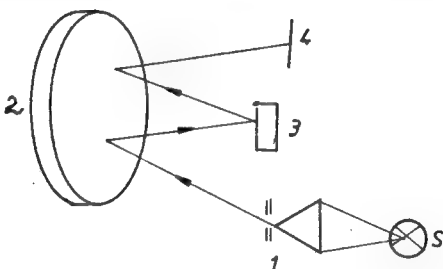


Fig.16.9

Radiațiile ce străbat fanta (1) cad pe partea inferioară a unei oglinzi concave (2) de unde sînt trimise spre rețeaua de difracție (3), apoi din nou sînt reflectate spre partea superioară a aceleiași oglinzi . Radițiile paralele sub formă de linii spectrale sînt înregistrate pe placa fotografică (4).

Acest montaj are avantajul folosirii unei singure oglinzi concave dar de dimensiuni mari. Pentru înlăturarea astigmatismului , fanta se așează dedesubtul rețelei, iar caseta cu placa fotografică deasupra acesteia. Sistemul prezintă avantajul unei puteri de rezoluție foarte mari, spectrul este larg, întreg domeniul vizibil și ultraviolet fiind acoperit prin rotația numai cu cîteva grade a rețelei .

Reteaua de difracție (de bază) a aparatului PGS-2 prezintă următoarele caracteristici : număr de strițiuni- 651/mm, lățimea rețelei -70 mm , scala de lungimi de undă de la 2860-8400 Å ; dispersia liniară reciprocă - 7,40 Å/mm ; puterea de rezoluție teoretică - 46.000 ($m=1$) . Aceste caracteristici îl situează în rîndul spectrografelor de performanță medie putîndu-se folosi pentru analiza majorității elementelor chimice.

Sistemul de iluminare a fantei. Calitatea spectrului depinde de modul de proiectare și execuție a fantei de intrare .

Aceasta poate fi iluminată prin diferite surse și sisteme : cu lentile, oglinzi sau combinații ale acestora .

În cazul spectrografului PGS-2 se realizează printr-un sistem intermediar și direct prin folosirea unor lentile acromatice avînd $f = 75,8$ mm și $F = 150$ mm . În sistemul iluminării intermediare imaginea sursei este mai întâi proiectată pe o diafragmă intermediară (ZB , figura 16.10) constituită dintr-un disc rotativ cu deschideri diferite care poate selec- ta acea porțiune a sursei ce interesează.

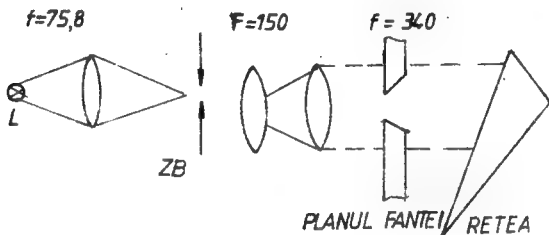


Fig. 16.10. Sistemul de iluminare al fantei

Imaginea diafragmei este apoi focalizată pe planul len- tilei colimatoare . Fanta fiind iluminată omogen precizia de- terminărilor este ridicată.

Fanta și reglarea ei. Fanta reprezintă un constituenț foarte important al spectrografului , ea putînd fi deschisă sau închisă cu ajutorul unui micrometru. O diviziune de pe tambur corespunde la 0,001 mm iar deschiderea maximă poate ajunge la 0,3 mm .

Placa fotografică. După focalizare se înregistrează spec- trul la diferite deschideri ale fantei în funcție de natura materialului de analizat, pe placa fotografică. La spectrogra- ful PGS-2 se folosesc plăci fotografice de dimensiuni 9 x 24 sau 6 x 24 . În funcție de domeniul lungimilor de undă se

utilizează plăci fotografice de anumite sensibilități. Procesul de fotografiere constă în iluminarea stratului fotosensibil al plăcii fotografice, urmată de prelucrarea chimică ulterioară (dezvoltare) .

Electrozii și introducerea probei. În funcție de natura probei se folosesc electrozii corespunzători. Pentru analiza probelor metalice acestea se pot strunji sub formă de electrozi și se folosesc ca atare. În majoritatea cazurilor se folosesc electrozi din cărbune sau grafit , probele introducându-se în cavitatea acestuia.

Electrozii de cărbune sau de grafit se fabrică sub formă de bastoane cu diametrul de 6 mm și o lungime de 250 mm. Electrozii de cărbune sau grafit au diferite forme (figura 16.11) ascuțirea lor se face manual sau cu freze speciale care efectuează craterul în electrozi .

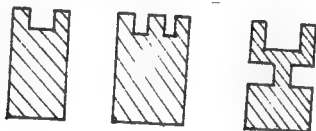


Fig. 16.11. Tipuri de electrozi

Cărbunii se încălzesc pînă la 3000 °C pentru îndepărtarea impurităților. Spectrul cărbunelui este simplu, în urma excitației în arc apare o singură linie intensă și cîteva linii foarte slabe în domeniul 2200 - 3400 Å . Pentru purificarea cărbunelui de obicei capătul electrozilor se arde în arc la un curent de 14-16 A timp de 1-1,5 minute, în prezența unor săruri ce transformă impuritățile în combinații volatile .

Există trei procedee clasice de introducere a probei în electrozi :

1. eșantionul solid se amestecă cu pudră de grafit, se amestecă intim și se introduce în craterul electrodului ;
2. eșantionul se solubilizează într-un acid, un volum definit de ordinul a 0,1 ml se evaporă pe electrod ;
3. eșantionul se amestecă cu pudră de grafit în proporție 1:3, amestecul este aglomerat la o presă sub formă de electrod .

Unei probe de analizat se amestecă cu o substanță ce servește ca tampon spectral și pudră de cărbune sau grafit, de obicei o parte de tampon spectral și 2-4 părți pudră de cărbune. Pentru umplere, anodul de cărbune sau grafit se scobește în profundime forrind un crater cu diametrul de la 0,8-1 mm și de 5-10 mm, care apoi se umple în modul arătat în figura 16.12.



Fig. 16.12. Umplerea anodului de grafit cu probă

Tamponul spectral este format din săruri ale metalelor alcaline sau alcalino-pământoase și se folosește de obicei în cazul când după tratarea chimică a probei, după distrugerea substanțelor organice, aceasta nu se mai tratează în continuare pentru îmbogățirea ei sau separarea elementelor urmă. Folosirea tamponului spectral ușurează fenomenul de excitare.

Instrumente de studiu și măsurare a radiațiilor

În vederea identificării diferitor elemente după liniile spectrale, în practica analizei spectrale calitative se folosește spectroproiectorul. Acesta funcționează pe principiul aparatului de mărit, permițând o mărire a imaginii de circa 20 ori (figura 16.13).

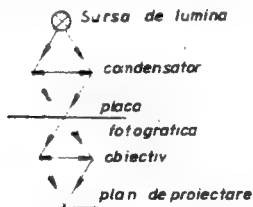


Fig. 16.13. Schema principală a spectroproiectorului

Examinarea plăcilor spectrale se face prin proiectarea imaginii spectrului pe un ecran cu un sistem de proiecție care permite mișcarea plăcii pe cele două axe de coordonate . Lungimea de undă a unei linii căutate trebuie să se suprapună peste o linie trasată pe mijlocul ecranului când placa este mișcată pe orizontală . Linii de aceeași lungime de undă din două spectre trebuie să se suprapună pe linia ecranului când placa este mișcată pe verticală .

Densitometrul

Densitometrul sau microfotometrul permite determinarea densității optice a radiațiilor de pe placa fotografică. Porțiunea impresionată a plăcii se înnește, intensitatea liniilor spectrale determinându-se indirect după gradul de înneșire a plăcilor .

Densitometrul este o combinație între un aparat de proiecție și un sistem fotometric.

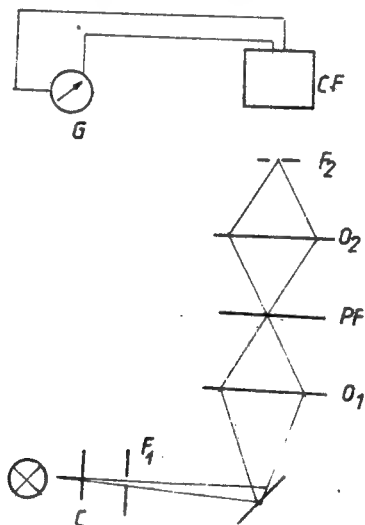


Fig. 16.14. Schema principală a densitometrului

Un condensator C transmite imaginea de la sursă printr-o fantă F_1 pe o oglindă . Placa fotografică (PF) este iluminată pe o anumită porțiune cu ajutorul unui fascicul localizat de către lentila C_1 . Fluxul luminos străbate placa și este apoi proiectat prin lentila C_2 și fanta F_2 pe o celulă fotoelectrică (CF) . La naștere un curent electric care se măsoară cu ajutorul unui galvanometru (G) . Măsurarea densității optice sau a gradului de înnegrire se face în două etape :

1. fluxul luminos traversează placa fotografică neimpri-mată și se măsoară i_0 ;
2. radiația studiată este interpusă în fața fasciculului și se măsoară fluxul luminos i .

Densitatea optică sau gradul de înnegrire se calculează conform relației :

$$S = \frac{i_0}{i}$$

Corelația dintre gradul de înnegrire S și intensitatea radiației este foarte complexă și se determină pe cale experimentală prin obținerea unei curbe de înnegrire .

16.3.3. Determinări calitative

Fiecare element prezintă un spectru caracteristic în care se găsesc linii spectrale ce pot fi identificate ; caracteristica principală este lungimea de undă a acestora .

Pentru obținerea spectrului , sursa de emisie și celelalte componente ale sistemului optic se focalizează astfel ca imaginea liniei în domeniul dat al spectrului să se obțină cât mai clară . Modul de focalizare al aparatului se găsește în instrucțiunile de lucru ale acestuia . După focalizare se înregistrează spectrul la diferite deschideri ale fantei , în funcție de natura materialului de analizat .

Spectrul se înregistrează pe placa fotografică, ale cărei dimensiuni sînt determinate de tipul spectrografului folosit . Plăcile fotografice se mai aleg și în funcție de sensibilitatea emulsiilor în diferite domenii de lungimi de undă .

Procedee de determinare a lungimii de undă

1. Comparare cu etaloane pure. Elementele presupuse a fi prezente în probă se compară cu etaloane ce conțin aceste elemente în stare de înaltă puritate. Se fotografiază pe aceeași placă unul sub altul, atât spectrul substanței necunoscute cât și spectrul elementului de analizat. Cu ajutorul spectroproiectorului se compară liniile spectrale înregistrate. Dacă liniile analitice și liniile de control sînt identice cu liniile elementului de pe spectrul etalon, elementul se poate considera prezent în probă. Procedoul prezintă dezavantajul existenței sau preparării unor etaloane de substanțe în stare pură.

2. Metoda comparării cu spectrul fierului. Spectrul fierului se expune pe placă alături de spectrul substanței necunoscute, măsurat între 2300 - 5400 Å. Pentru descifrarea liniilor spectrale este necesar de a utiliza în afară de spectrogramă, tabele și atlasul liniilor analitice caracteristice ale elementelor în comparație cu liniile fierului.

Se folosește următorul procedeu :

- din tabele se caută liniile analitice ale elementului de analizat și poziția acestora pe plangă în comparație cu spectrul fierului ;

- se caută pe spectrogramă linia elementului de analizat. Dacă aceasta lipsește înseamnă că elementul nu este prezent în probă. Dacă această linie este prezentă înseamnă că elementul este prezent ;

- cu ajutorul tabelelor se caută ce elemente prezintă linii apropiate de cea a elementului de analizat ;

- dacă se găsesc linii interferente trebuie confirmată prezența elementelor interferente după liniile analitice și de control.

16.3.4. Determinări cantitative

Determinările cantitative se realizează prin măsurarea intensității liniilor spectrale de pe placa fotografică, mai precis prin măsurarea înnegririi liniilor pe placa fotografică. Plăcile și filmele fotografice sînt fabricate special pentru acest scop, cu emulsie de granulație fină, cu sensibilitate

în funcție de domeniul spectral și alte caracteristici .

Innegrirea , S , a imaginii obținute pe placa fotografică , în domeniul porțiunii liniare a curbei caracteristice este proporțională cu logaritmul intensității radiației :

$$S = \lg K I t - i$$

în care :

S - factor de contrast, egal cu tangenta unghiului de înclinare a curbei caracteristice ;

I - intensitatea radiației luminoase care ajunge pe placă ;

t - timpul de expunere;

K - factor de proporționalitate ;

i - inerția plăcii .

Dacă inerția plăcii, i , se menține constantă pentru liniile perechilor analitice , diferența de **innegrire** , S , se exprimă prin relația :

$$S = S_a - S_s = \lg \frac{I_a}{I_s}$$

unde :

S_a și S_s sînt **innegrirea** liniilor elementului de analizat , respectiv a standardului intern ;

I_a - intensitatea liniei analitice a elementului de analizat ;

I_s - intensitatea liniei analitice a elementului folosit ca standard .

Din relațiile de mai sus se poate scrie relația de bază utilizată în analiza cantitativă prin metode spectrografice :

$$S = b \lg C + \lg a$$

Metodele specifice sînt : metoda curbei de etalonare și metoda diagramei permanente .

Etaloane spectrale. Intensitatea liniei spectrale și deci intensitatea de **innegrire** a plăcii fotografice depinde de condițiile de evaporare și excitare, de forma sub care se găsește elementul în probă, de prezența altor componenți etc . Din această cauză probele etalon trebuiesc să corespundă atât după combinațiile lor cît și după caracteristicile fizice ale probelor de analizat .

Intervalul de concentrație al etaloanelor trebuie să depășească concentrația elementului de analizat. În funcție de concentrația elementului de determinat etaloanele se prepară prin diluarea succesivă a probei în care elementul de analizat este în concentrație mare.

Pentru analiza metalelor și aliajelor se folosesc ca etaloane metale sau aliaje de metale preparate.

Pentru analiza soluțiilor se prepară soluții etalon al căror conținut trebuie să fie corespunzător substanței de analizat.

Modul de preparare și obținere a etaloanelor spectrale pure este destul de pretentios, ele preparându-se pentru fiecare sort de material în parte.

Analiza fontelor și oțelurilor

Pentru analiza elementelor de aliere din fonte și oțeluri se recomandă excitarea în regim de scintile.

Pentru determinarea elementelor în urme : Sn, Sb, Al, Pb, se folosește arcul de curent alternativ în regim intermitent.

Analiza materialelor neconducătoare

Mineralele, minereurile, zgurile ș.a. pot fi determinate spectrografic numai după o pretratare anterioară cum ar fi : înglobare în amestec tampon, pastilare, retopire.

Analiza în arc a cenuselor din produsele biologice

Metoda se referă la analiza Fe, Cu, Mn și Al în cenșile de proveniență vegetală, animală și în extractele de sol în acetat de amoniu, acid clorhidric n/10 sau acid acetic 2,5 %. Produsul se mineralizează la 450 °C și se amestecă cu sulfat de potasiu (tampon spectral) și pudră de cărbune conținând Ag și Cr drept standard intern în concentrații de 250 ppm. Ag se folosește ca etalon intern pentru Cu iar Cr pentru Fe, Mn, Al. Proportțiile de amestec spectrografic sînt : extract 10 mg, sulfat de potasiu 10 mg, pudră de carbon 20 mg ; după mojarare se introduce o cotă parte 3-4 mg în craterul unui electrod de carbon cu diametrul de 2,5 mm, diametrul craterului 1 mm și profunzime 4 mm. Timpul de combustie a eșantionului este de 1 minut și 30 secunde în arc continuu de 8,5 A.

Radiațiile utilizate pentru dozarea cuprului :

Cu 3273,96 Å și Ag 3280,68 Å

pentru fier :

Fe 3440,61 Å și Cr 3593,9 Å

pentru mangan :

Mn 4134,49 Å și Cr 4254,35 Å

pentru aluminiu :

Al 3944,0 Å și Cr 4254,35 Å

Analiza esanțioanelor introduse pe electrod în scintele

Esanționul pudră, la care eventual se adaugă tampon spectral și etalon intern se amestecă în proporții convenabile cu pudră de cărbune sau grafit și se introduce în cavitatea unui electrod de cărbune sau grafit.

Printre numeroasele metode de analiză reținem tehnica lui bathis , de analiză a unor produse biologice.

1 g produs este calcinat ; cenușa, după eliminarea silicei este redizolvată într-un volum de 5 ml apă în prezența a 1000 μg de cobalt ce servește drept etalon intern ; 0,1 ml din această soluție se evaporă în craterul unui electrod de carbon sau grafit (diametrul craterului 5 mm , adâncimea 6 mm conținând pudră de carbon) . Analiza se efectuează în scintele clasice (puterea 2 KVA) cu 25 secunde timp de expunere . Se folosesc următoarele lungimi de undă pentru analiză :
K 4044 și 4047 Å ; Ca 2947 Å , Mg 2781 și 3337 Å , P 2553 și 2555 Å ; Fr 2349 , 2933 și 3460 Å ; Fe 3020,5 și 3021 Å ; Al 3082 Å ; Zn 3345 Å ; standard intern Co 3044 Å .

Proba etalon se prepară dintr-o soluție ce conține :
K 0,5 % , Ca 0,3 % , Mg 0,07 % , P 0,07 % , Mn 0,002 % ,
Fe 0,005 % , Al 0,005 % , Zn 0,555 % .

Etalonarea se efectuează prin evaporarea unei cote părți din această soluție (1-10 ml) . Reziduul se reia cu 5 ml HCl diluat .

17 . SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

17.1. Generalități

Dacă atomii excitați termic pot emite radiații, tot așa atomii neexcitați pot absorbi radiații conform unei legi enunțată de Kirchhoff " toate corpurile chimice pot absorbi radiațiile pe care le emit în condiții determinate " , procesul putând fi reprezentat astfel :



Pentru realizarea acestui proces este necesar a se aduce proba în stare atomizată și de a măsura intensitatea radiațiilor ce o străbat . Energia radiațiilor , $h\nu$, trebuie să fie egală cu diferența dintre energia atomului excitat M^* și a celui neexcitat , M .

Spectrometria de absorbție atomică poate fi definită ca o metodă pentru determinarea concentrației unui element, prin măsurarea absorbției radiației în vapori atomici produși la o lungime de undă caracteristică .

Pentru scopuri analitice se folosește același atomizor ca și în fotometria de flacără, măsurându-se micșorarea intensității radiației provenită de la o sursă exterioară. Micșorarea intensității radiației se face în condițiile respectării legii lui Lambert-Beer , deci din punct de vedere al modului de lucru, modelul este similar cu cel folosit la fotometrarea soluțiilor. Deosebirea constă în aceea că în locul cuvelor cu soluție se găsește o flacără în care se atomizează proba (parte asemănătoare cu fotometria de flacără) .

Metoda spectroscopiei de absorbție atomică prezintă o selectivitate și sensibilitate mai bună decât cea de emisie în special pentru elementele ce prezintă linii de rezonanță în ultraviolet, unde emisia în flacără este mai puțin intensă. Elementele ce prezintă linii de rezonanță între 3000-3500 Å au de obicei aceleași limite de detecție prin ambele metode.

Legea de bază folosită în spectroscopia de absorbție atomică

Absorbția radiației de către mediul absorbant constituit din atomi liberi se poate realiza cu ajutorul unei ecuații de tip Lambert-Beer :

$$I_t = I_0 \cdot e^{-K_\nu \cdot l} \quad (17.1)$$

Dacă se logaritmează expresia (17.1) și se trece la logaritmi zecimali, se obține :

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = A = 2.303 \cdot K_\nu \cdot l \quad (17.2)$$

în care : I_0 - intensitatea radiației inițiale; I_t - intensitatea radiației după trecerea prin strat ; K_ν - coeficient de absorbție efectiv pentru frecvența ν ; l - grosimea stratului de absorbție ; A - absorbanța ($A = \lg I_0/I_t$) .

Valoarea coeficientului de absorbție K_ν se poate calcula pe baza ecuației Boltzman -Einstein :

$$K_\nu = N_0 \cdot \frac{f \cdot \pi \cdot e^2}{m \cdot c} \quad (17.3)$$

în care : N_0 - numărul de atomi pe unitate de volum ; e - sarcina electronului ; m - masa electronului ; c - viteza luminii ;

f - tăria oscilatorului armonic .

Din relațiile (17.2) și (17.3) se obține :

$$A = 2,303 \cdot N_0 \cdot \frac{f \cdot \pi \cdot e^2}{m \cdot c} \cdot l \quad (17.4)$$

Pentru un sistem dat f, π, e, m și c sînt constante , factorul 2,303 se introduce în valoarea constantă și relația (17.4) devine :

$$A = K \cdot N_0 \cdot l \quad (17.5)$$

Din relațiile (17.4) și (17.5) reiese că absorbanța este proporțională cu grosimea stratului și cu numărul de atomi aflați în unitatea de volum și nu depinde de temperatura și energia de excitare .

17.2. Aparatură și dispozitive

Aparatura în esență se aseamănă cu cea folosită în fotometria de flacără . Schema de principiu este redată în figura 17.1 .

Prin construcția lor aparatele de absorbție atomică pot fi cu monofascicul , avînd radiația sursei modulată sau nu , și aparate cu dublu fascicul și radiația sursei modulată mecanic sau electric .

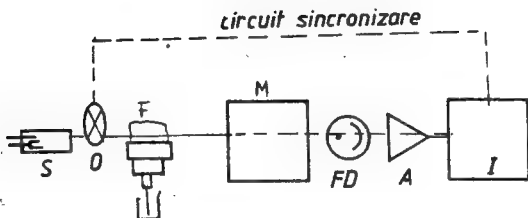


Fig. 17.1. Schema unui aparat de absorbție atomică cu monofascicul

S - sursa de radiații (catodul cavității) ; O - obturator ;
F - flacăra ; M - monocromator ; FD - fotodetector ;
A - amplificator ; I - înregistrator

Dintre tipurile de spectrometre de absorbție atomică mai des utilizate amintim : UNICAM SP-90 , AA-670 (Atomic Absorption Spectrophotometer) , Zeiss-Jena și altele .

Sursa de radiație

Pentru obținerea unor anumite radiații, capabile de a fi absorbite de componentul de analizat, se folosește chiar spectrul de emisie al acestuia. În vederea obținerii unei radiații liniare de cea mai înaltă sensibilitate și specificitate se folosește descărcarea în tuburi sau lampa cu catod scobit sau cu catod cavității .

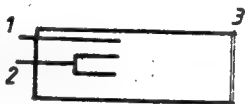


Fig. 17.2 - Lampa cu catod scobit.

1.- anod de wolfram sau Ni
2.- catod scobit
3.- fereastră de cuarț sau pyrex.

Lampa se compune dintr-un balon de sticlă ermetic închis umplut cu un gaz inert (argon sau neon) la presiune joasă . Catodul având formă cilindrică este confecționat din elementul de analizat sau un aliaj al elementului. Anodul se confecționează din wolfram sau nichel . Când între cei doi electrozi se aplică o tensiune (200-500 V) apar ioni liberi ai gazului rar cu energii mari care bombardează catodul expulzând din acesta un număr de atomi . Ciocnirea acestor atomi cu electroni sau

ioni duce la excitarea atomilor și la apariția liniilor spectrale de emisie alături de liniile gazului inert .

Sensibilitatea liniilor spectrale depinde de natura și presiunea gazului de umplere, dimensiunile catodului, intensitatea curentului de descărcare. Cea mai bună sensibilitate se obține în cazul folosirii tubului ce conține argon.

Fiecare lampă emite o radiație specifică elementului respectiv . Lămpile cu catod scobit prezintă avantajul emiterii unor linii avînd " semiînălțimea " în jur de $0,002 \text{ nm}$, deci prezintă o specificitate foarte bună.

Pentru fiecare element este necesară o lampă separată dar se pot confecționa lămpi din metale aliate dacă liniile acestora nu jenează reciproc . În principiu lămpile cu catod scobit pot fi confecționate din orice element. Alegerea lungimii de undă pentru măsurători se face după tabele, alegîndu-se liniile cele mai sensibile . Intensitatea radiațiilor emise este funcție de curentul care traversează tubul . La începutul funcționării tubului, spectrul gazului purtător este emis cu intensitate mare, dar treptat intensitatea acestuia se diminuează, fiind necesar 15-20 minute pentru ca emisia elementului să se stabilizeze .

Pulverizarea atomică crește cu scăderea presiunii gazului de umplere, dar în schimb crește autoabsorbția radiației de rezonanță din cauza densității mari de atomi, ducînd la lărgirea limitelor spectrale . De aceea se alege o soluție de compromis între exigențele unei intensități spectrale suficient de mari și cerința de a obține linii cît mai înguste (specificitate bună) și tuburi stabile în timp .

Monocromatorul

Monocromatorul are rolul de a selecta din spectru o anumită radiație cerută de elementul de analizat și metoda folosită. Spectrofotometria de absorbție atomică trebuie să acopere domeniul spectral între $190 - 860 \text{ nm}$ și are rolul de a selecta liniile de rezonanță ale elementelor de analizat, de alte linii de emisie, provenite de la lampa catodică; practic este suficientă o rezoluție de $0,1-0,2 \text{ nm}$.

În practică, în calitate de monocromator se folosește prisma optică de cuarț sau rețelele optice . Caracteristicile monocromatoarelor sînt aceleași ca și în spectroscopia moleculară UV-VIS .

Receptori spectrali

Aceștia au menirea de a înregistra radiația separată de monocromator atât ca prezență cât și ca intensitate. Se folosesc aceleași tipuri de receptori ca și în fotometria de flacără sau spectroscopia de absorbție moleculară cum sînt : fotoelementele , celulele fotoelectrice și mai ales fotomultiplicatorii .

Oricare ar fi tipul de receptor spectral acesta trebuie să îndeplinească următoarele condiții : să fie sensibil ; să aibă răspuns liniar proporțional cu intensitatea fluxului ; să fie ușor de manipulat ; să fie neutru, adică să recepționeze numai radiația studiată .

Îmbunătățirea selectivității absorbției atomice se face printr-o modelare a sursei de lumină și prin utilizarea unui amplificator selectiv numai pentru radiația provenită de la sursa de radiație monocromatică . Semnalul perceput este amplificat și recepționat cu ajutorul unui instrument de măsură, de regulă un galvanometru sau miliampermetru gradat, fie în emisie , fie în absorbție .

Atomizoare

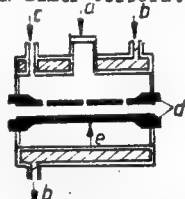
În spectroscopia de absorbție atomică se pot utiliza atomizoarele cu și fără flacără .

Atomizorul cu flacără . Proba este atomizată cu ajutorul unei flăcări obișnuite obținută prin arderea unui carburant în prezența unui oxidant. Cel mai des se folosește flacăra acetalenă - aer (arzător tip cameră) care se poate folosi pentru determinarea unui număr mare de elemente . Pentru obținerea unei flăcări mai fierbinți se folosește amestecul protoxid de azot - acetilenă . Folosirea acestui amestec a dat posibilitatea măririi diapazonului de analiză a elementelor și a coborît limitele de detectare .

Starea flăcării (forma, lungimea) - influențează asupra sensibilității multor elemente și de aceea este necesar ca diferiți parametri să fie optimizați. Descrierea parametrilor de optimizare și condițiile optime de lucru se pot găsi în diverse îndrumare de absorbție atomică cât și în prospectul aparatului respectiv .

Atomizoare fără flacără. Atomizarea în flacără prezintă câteva inconveniente, cel mai important fiind prezența în flacără a diferitor specii atomice a căror componență nu se poate prevedea. Din acest motiv a apărut necesitatea construirii unui aparat în care atomizarea să se producă fără flacără.

În aceste aparate, atomizarea are loc în spațiu închis sau semiînchis, în camere închise sau semiînchise. Atomizarea se realizează prin bombardarea directă a suprafețelor solide cu electroni sau prin evaporarea probei lichide care este introdusă în cameră și se volatilizează prin efect termic. În acest scop au fost confecționate cuptoare de temperaturi ridicate. Primul cuptor a fost confecționat de L'vov iar în prezent cea mai largă aplicație o au cuptoarele confecționate din tuburi de grafit, bandă de tantal, rezistență de platină și wolfram. Cel mai răspândit este cuptorul de tip Massmann construit de firma Perkin-Elmer Corporation și Varian Instruments (figura 17.3).



- a- orificiu pentru introducerea probei
- b- răcire cu apă
- c- intrare gaz inert
- d- contact electric
- e- tub grafit

Fig. 17.3 . Schema de principiu a cuptorului firmei Perkin-Elmer (cuptorul Massmann).

17.3. Determinări cantitative

Metodologie de lucru

Din punct de vedere al operațiilor experimentale, spectroscopia de absorbție atomică este la fel de simplă ca și spectroscopia de emisie în flacără. Odată aparatul pornit și reglat la parametrii optimi de lucru, operațiile se reduc la introducerea probelor în flacără.

Tehnica de lucru se bazează pe măsurători comparative efectuate asupra probei și asupra unor etaloane ce conțin elementul de analizat în concentrație exact cunoscută. Soluțiile etalon se prepară prin pregătirea soluției standard primare din care prin diluare se obțin etaloanele dorite.

Prepararea soluțiilor etalon

Pentru prepararea soluțiilor etalon se folosesc de obicei metale pure sau sărurile lor. La folosirea metalelor nu se recomandă folosirea lor sub formă de pulberi, deoarece acestea pot să conțină cantități apreciabile de oxizi.

Soluțiile standard primare se prepară de obicei în concentrații între 500-1000 ppm. Din acestea se prepară soluții de concentrație dorită. În tabelul 17.1 se dau etaloanele unor metale mai uzuale și modul de preparare a soluțiilor.

Tabel 17.1.

Element	Forma de utilizare	g	Solvent	Volum	Concentrația
Al	metal	1,010	25 ml HCl conc+ 3 pic. HNO_3	1000 ml	1000 ppm
Al	Al_2O_3	0,2647	- " -	"	500 ppm
Cr	metal	0,2500	HCl conc.	"	250 ppm
Mn	metal	0,3480	20 ml apă+ 15 ml HCl conc.	"	100 ppm
Ni	metal	0,5000	20 ml HNO_3 5N	"	500 ppm
Zn	metal	0,5000	HCl 5N	"	100 ppm
Tl	Tl_2SO_4	1,0050	apă	"	1000 ppm

După pregătirea soluției standard primare se prepară un set de 5-8 soluții etalon în domeniul concentrațiilor de lucru.

Condiții de înregistrare

Se controlează sistemul de pulverizare al aparatului astfel încât debitul de pulverizare să se mențină constant. Apoi se selectează condițiile de analiză conform prospectului aparatului și metodei utilizate, adică:

- lungimea de undă;
- lățimea fantei;
- circuitul lămpii cu catod scobit;
- atenuarea;
- amplificarea;
- poziția arzătorului și tipul de arzător;
- debitele gazelor;

După fixarea acestor parametri se trece la fotometrarea soluțiilor etalon. Soluțiile folosite trebuie să fie perfect limpede deoarece suspensiile duc la infundarea pulverizatorului. Concentrația soluțiilor în acid liber nu trebuie să treacă de 1 % pentru a nu coroda atomizorul ; acidul azotic este indicat să nu fie prezent. În cazul soluțiilor mai acide este indicat a se folosi atomizorul de vântal și capilara de Pt-ir spălând apoi bine cu apă.

Metoda de măsurare

Cea mai frecvent utilizată metodă este a curbei de etalonare care se bazează pe corelația liniară dintre concentrațiile probelor de analizat și absorbantă. Se poate folosi și metoda adaosului standard. Ca în toate măsurătorile de absorbantă condițiile de lucru se aleg în așa fel încât absorbanta să fie situată în regiunea 0,2-0,7 . În cazul unor concentrații mai mari care fac ca domeniul acesta să fie întrecut se recurge la următoarele modalități :

- se rotește capul arzătorului astfel ca drumul optic prin flacără să se scurteze ;
- alegerea unei linii mai puțin sensibile ;
- se diluează proba .

Trebuie avut în vedere că pe lângă micșorarea preciziei, la concentrații foarte mari curbele de calibrare prezintă o abatere negativă. Curba de calibrare se trasează într-un sistem de axe rectangulare, avînd de obicei în abscisă concentrația etalonului și în ordonată absorbanta .

Pentru obținerea unor rezultate exacte și precise este foarte important de a cunoaște sensibilitatea aparatului în condițiile date pentru elementul de determinat și limita de detecție .

Sensibilitatea se exprimă în concentrația elementului exprimată în ppm care poate să producă o absorbantă de 1 % .

Domeniul de lucru optim al concentrațiilor trebuie să fie cuprins între 20 - 200 unități de sensibilitate .

În afara acestui domeniu se produc devieri mari de la legea Lambert-Beer scăzînd totodată și precizia măsurătorilor.

Limita de detecție, este definită ca acea concentrație (ppm) a elementului de determinat care dă un semnal perceptibil de cel puțin două ori mai puternic decât semnalul zgomotului de fond, stabilit pe o soluție oarbă.

Înlăturarea erorilor.

În determinările prin metoda absorbției atomice pot să se ivească o serie de erori datorate aparatului și anume :

- fluctuațiile produse de semnalul emis de lampa cu catod;
- zgomotul de fond produs de fotomultiplicator;
- zgomot electronic ;
- fluctuațiile datorate flăcării și pulverizatorului ;
- imprecizia sistemului de citire .

Fluctuațiile semnalului emis de lampă cu catod scobit sînt de ± 5 %/oră, nu afectează precizia măsurărilor și se vor lua în calcul numai la măsurători foarte precise ;

Zgomotul de fond al fotomultiplicatorului și cel electronic se percep de obicei simultan, devenind jenant la lucrul cu concentrații foarte mici, cînd crește considerabil amplificarea. Fluctuațiile flăcării în special fluctuațiile atomizării sînt cele care produc cele mai mari erori și perturbări. Ele se pot elimina prin păstrarea constantă a parametrilor și a debitelor de gaz .

Imprecizia sistemului de citire poate proveni din lipsa de sensibilitate a sistemului de măsură .

Metodele digitale dau în general cele mai mari erori .

Deschiderea fantei

La folosirea spectrofotometrelor de absorbție atomică o importanță deosebită o are deschiderea fantei folosite. Ea se va regla în funcție de tipul și uzura lămpii cu catod scobit, lungimea de undă la care se lucrează, tipul flăcării folosite și de sensibilitatea fotomultiplicatorului. Cu cît deschiderea fantei este mai mică, cu atît rezoluția instrumentului este mai bună, dar în schimb scade luminozitatea.

Este mai indicat să se lucreze cu o fantă cuprinsă între 0,06 și 0,1 mm (cînd nu există alte recomandări).

Alegerea solventului

În cazul determinărilor de metale din componenți anorganici se alege solvent apa, iar din componenți organici se alege ca solvent o substanță organică adecvată.

Alegerea solventului prezintă o importanță deosebită căci calitatea flăcării este determinată de natura solventului. Se recomandă folosirea esterilor sau cetonelor cu 6-7 atomi de carbon care dau flăcări acceptabile.

Se pot folosi și alți solvenți miscibili cu apa în proporții de 25 %.

La folosirea altor solvenți decât apa, etaloanele trebuie pregătite în aceiași solvenți.

Spălarea arzătorului se va face cu solventul respectiv cu care se umple de asemenea presplina atomizatorului.

S-a constatat că folosirea solvenților organici duce la mărirea sensibilității de 2-3 ori, ceea ce face ca această metodă să fie utilizată din ce în ce mai mult în determinările prin spectrofotometria de absorbție atomică.

DETERMINAREA UNOR ELEMENTE PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Determinarea zincului

Zincul se determină în flăcără aer - acetilenă pe baza liniei de la 213,86 nm, la o concentrație optimă cuprinsă între 0,5 și 5 $\mu\text{g/ml}$, obținându-se o sensibilitate de 0,03 $\mu\text{g/ml}$.

La concentrații mari de zinc se poate determina pe baza liniei de la 307,59 nm la o concentrație optimă cuprinsă între 2 și 20 mg/ml .

Se utilizează ca sursă primară o lampă cu catod scobit de zinc sau bronz, lucrându-se la curent de 15 mA sau respectiv de 40 mA.

Interferențele sînt puține, doar siliciul putînd duce la unele abateri.

Ca substanță etalon se folosește zincul electrolitic din care se prepară soluția standard primar (vezi tabelul 17.1).

Condițiile de determinare și ale altor elemente sînt redată în tabelul 17.2.

Tabel 17.2. Determinarea unor elemente prin absorbție atomică

Element	Sursa de atomizare	Lungimea de undă (nm)	Limitele de determinare ($\mu\text{g/ml}$)	Curentul (mA)
Cd	Aer-acetilenă	326,10	0,5-5,0	10
Tl	"	377,5	0,6-6,0	40,0
Si	O ₂ -acetilenă	251,0	100-1000	40,0
Pb	Aer-acetilenă	283,3	10-100	40,0
Mn	"	279,4	2-20	40,0
Ni	"	232,0	2-25	40,0
Fe	"	248,3	2-20	40,0
	"	385,99	40-400	40,0

18. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET

18.1 Generalități

Spectrele de absorbție moleculară în domeniul vizibil și ultraviolet sînt spectre electronice și cuprind domeniul lungimilor de undă între 100 și 800 nm iar energiile necesare pentru excitarea electronică a moleculelor variază între 30 și 300 Kcal/mol. Domeniul spectral al tranzițiilor electronice se împarte în:

- vizibil între 400-800 nm, care este ușor de cercetat, pentru tranziții fiind necesare energii cuprinse între 35,7 Kcal/mol ($\lambda = 800$ nm) pînă la 71,5 Kcal/mol ($\lambda = 400$ nm),

- ultraviolet apropiat între 180-400 nm cu energii cuprinse între 71,5 Kcal/mol ($\lambda = 400$ nm) și 159 Kcal/mol ($\lambda = 180$ nm) permițînd lucrul în aer sau azot,

- ultraviolet de vid (ultravioletul lui Schumann) între 100-180 nm, cu energii mai mari, domeniu care este incomod din punct de vedere experimental și neinformativ.

Culorile domeniului vizibil sînt:

violet	- 400 - 435 nm
albastru	- 435 - 480 nm
verde	- 500 - 560 nm
galben	- 585 nm
portocaliu	- 600 nm
roșu	- 600 - 760 nm

Spectru de absorbție. Caracteristica calitativă și cantitativă.

Un spectru electronic reprezintă curba de absorbție a energiei atunci cînd substanța este supusă acțiunii radiațiilor din domeniul vizibil sau ultraviolet.

Spectrul de absorbție se reprezintă sub formă de grafic, în abscisă se trace lungimea de undă (λ) în nanometri, milimicroni sau **angstromi** ($1 \text{ nm} = 1 \mu\mu = 10^3 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ cm}$), iar pe ordonată se înscrie un parametru referitor la absorbție

(A-absorbantă, E-extincție, ϵ -coeficient molar de extincție, $\lg \epsilon$) (fig.18.1)

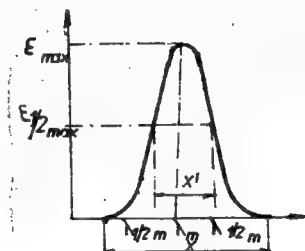


Fig. 18.1 Spectru de absorbție este caracteristica cantitativă după care se poate determina concentrația dintr-o probă de analizat.

Selectivitatea unei curbe spectrale este dată de baza curbei x sau x' (pentru $A_{1/2}$ sau $\epsilon_{1/2}$)

Legile absorbției radiațiilor

Absorbția luminii de către substanțe și soluții este guvernată de două legi de bază date de Bouguer-Lambert și Beer.

Legea Bouguer-Lambert arată că straturi de grosimi egale absorb cantități echivalente din radiația incidentă în cazul aceleiași substanțe. Dacă se consideră l grosimea de strat, o porțiune din acesta dl va absorbi o cantitate dI ,

$$-dI = I_0 K' dl \quad ; \quad \text{prin integrare se obține}$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = K'l \quad ; \quad \text{în care}$$

I - intensitatea radiației transmise printr-un mediu omogen și transparent; I_0 - intensitatea radiației incidente; l -grosimea stratului; K' - coeficientul de absorbție al substanței pentru radiația considerată

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = E = D$$

A- absorbantă; E- extincție; D- densitate optică.

Legea lui Beer stabilește că absorbția este direct proporțională cu concentrația substanței respective

Fiecare substanță are un spectru caracteristic ca formă generală, domeniu spectral, λ_{max} , A_{max} sau ϵ_{max} . Poziția maximumului λ_{max} și numărul acestora, cît și forma generală constituie caracteristica calitativă, după care se pot identifica substanțele.

Înălțimea curbei, respectiv suprafața acesteia la λ_{max}

$$K' = \sum c$$

Reunind legile Bouguer-Lambert și Beer se poate scrie:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c \cdot l \quad \text{sau} \quad A = \varepsilon c \cdot l$$

Aceasta este expresia matematică a legii fundamentale care stă la baza determinărilor cantitative prin fotoabsorbție, cunoscută sub numele de legea Bouguer Lambert-Beer, în care

ε - absorbanță specifică pe unitate de concentrație și grosime de strat $\varepsilon = A/c \cdot l$; dacă concentrația se exprimă prin molaritate, pentru un strat gros de 1 cm. ε se numește coeficient molar de extincție; ε se exprimă în $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ și depinde de lungimea de undă a radiației absorbite și de natura substanței avînd valori cuprinse între 5.000 - 100.000.

Uneori absorbția se redă prin transmisie (T)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{iar} \quad \lg \frac{1}{T} = A \quad T \text{ ia valori de la } 0 \text{ la } 1.$$

Dacă transmisia se exprimă în procente $T\% = T \cdot 100$, ea indică transparența soluției sau substanței respective.

Legea Bouguer Lambert-Beer este valabilă în întreg domeniul spectral, pentru orice lungime de undă, pentru orice mediu omogen, în care scăderea intensității se datorește numai absorbției indiferent dacă mediul absorbant este gaz, lichid, soluție sau solid.

Majoritatea determinărilor de absorbție în scopuri analitice se fac cu soluții. Legea este valabilă pentru soluții mai diluate de 10^{-2} mol/l.

Legea Bouguer Lambert-Beer stă la baza determinărilor analitice cantitative ale concentrațiilor substanțelor absorbante cu ajutorul curbei de etalonare. Prin reprezentarea grafică a absorbantei, A , în funcție de concentrație, la o anumită lungime de undă, se obține o dreaptă (fig. 18.2). Valabilitatea legii trebuie verificată în special cînd se lucrează cu soluții concentrate sau foarte slab absorbante.



Fig. 18.2. Curba de etalonare

Abateri de la legea Bouguer Lambert-Beer. Abaterile de la legea care stă la baza determinărilor prin fotoabsorbție sînt reale și aparente.

Abaterile reale se datoresc variației proprietăților absorbante în funcție de concentrație, fiind determinate de schimbări structurale și sînt de natură chimică. Legea nu este valabilă cînd specia absorbantă suferă modificări în ceea ce privește gradul de disociere, gradul de solvatare, participă la reacții de asociere, formare de complecși.

Abaterile aparente se datoresc nerespectării condițiilor în care a fost stabilită legea și au ca sursă fenomene de natură fizică ca: reflexia care apare cînd radiația trece dintr-un mediu în altul cu indice de refracție diferit, caracterul nemonocromatic al radiației, temperatura.

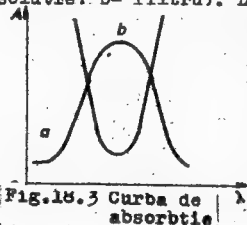
Metodele de analiză prin fotoabsorbție

După lățimea benzii spectrale folosite și după tehnica de lucru metodele de analiză prin fotoabsorbție se clasifică în colorimetrice și fotometrice. Metodele fotometrice pot fi fotocolorimetrice și spectrofotometrice.

Colorimetria se bazează pe compararea vizuală directă a culorii unei soluții de analizat cu culoarea unei soluții standard. În acest caz se utilizează un domeniu spectral larg, lucrîndu-se de obicei în lumină albă.

Fotocolorimetria se bazează pe absorbția radiațiilor din spectrul vizibil fără prealabila separare monocromatică. În acest caz se folosesc filtre de absorbție a luminii lăsînd să treacă o bandă îngustă de lungimi de undă de 30-40 nm. Filturul se alege în așa fel încît minimul de absorbție al acestuia să corespundă cu maximum de absorbție al soluției (fig. 18.3: a- soluție; b- filtru). Dacă nu se cunoaște spectrul de absorbție

Tabel 18.1. Culoarea soluției și a filtrului.



Culoarea soluției	Culoarea filtrului
Roșu	Verde, albastru
Verde	Roșu, oranj
Albastru	Galben, roșu
Galben	Albastru, violet

al soluției alegerea filtrului se face după următoarea regulă: culoarea filtrului trebuie să fie complementară culorii soluției (tabelul 18.1). Cu ajutorul filtrelor nu se realizează decât o separare aproximativă a domeniului spectral.

Spectrofotometria se bazează pe folosirea radiațiilor monocromatice din domeniul vizibil și ultraviolet. O radiație compusă dintr-o singură lungime de undă se numește monocromatică. O astfel de radiație este o idealizare de care ne putem doar apropia, dar care nu se poate realiza. În sens practic, o radiație monocromatică reprezintă un domeniu foarte îngust de lungimi de undă izolat din spectrul continuu al unei surse de radiații (exemplu $450 \pm 0,2$ nm).

Caracteristicile metodelor prin fotoabsorbție

În practică de întâlnesc două cazuri generale:

- substanța este colorată și absoarbe în vizibil, sau încoloră și absoarbe în ultraviolet,
- substanța este colorată slab sau incoloră și în acest caz se transformă într-o substanță cu proprietăți optice corespunzătoare printr-o reacție de culoare.

Selectivitatea. În cazul reacțiilor de culoare se poate dirija selectivitatea în sensul dorit, prin alegerea reactanților și a mediului de reacție.

Sensibilitatea este determinată de aparatura cu care se lucrează, alegerea corectă a lungimii de undă, a concentrației optime. Sensibilitatea maximă a fotometrelor este cuprinsă între 0,2 - 1 Å atingându-se maximum de sensibilitate la 0,44 Å (1-absorbantă).

Precizia metodelor bazate pe absorbția radiațiilor variază între 1 - cîteva zeci de procente. Această caracteristică este determinată de următorii factori:

- precizia aparatului și sensibilitatea traductorului (fotocelulă, ochiul omnesc),
- precizia la prepararea soluțiilor standard și diluarea lor,
- alegerea corectă a lungimii de undă,
- alegerea corectă a domeniului de concentrație,
- menținerea constantă a condițiilor în care se lucrează.

Alegerea lungimii de undă optime. Pentru obținerea unei sensibilități și precizii mari trebuie aleasă cu atenție lungimea de undă la care se vor face determinările. În acest scop se trasează spectrul de absorbție al soluțiilor respective și se alege ca λ de lucru λ_{\max} atingându-se astfel cea mai mare sensibilitate și precizie.

Alegerea concentrației optime. Concentrația soluțiilor trebuie să se aleagă în așa fel încât absorbanțele lor să se încadreze în domeniul sensibilității maxime a aparatelor cu care se lucrează.

Soluțiile colorate au spectrul de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet. Practic se lucrează în domeniul de concentrație de 10^{-2} - 10^{-4} moli/l.

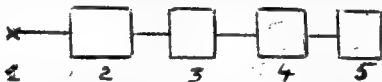
Soluțiile incolore au spectrul de absorbție numai în domeniul UV apropiat. Intensitatea benzilor de absorbție în UV este mai mare decât în vizibil, prezentând o sensibilitate mai mare. În acest caz se lucrează folosind concentrații de 10^{-4} - 10^{-5} moli/l.

În mod curent determinările analitice se efectuează în domeniul vizibil pentru că aparatura este mai ieftină.

18.2 Aparatura

În analiza bazată pe fotoabsorbție din domeniul vizibil și ultraviolet se folosesc colorimetre, fotocolorimetre și spectrofotometre.

Schema bloc a aparaturii este redată mai jos.



- 1- sursa de radiație; 2- filtre colorate, monocromator;
3- Suportul probei; 4- receptor; 5- indicator sau înregistrator.

Aparatura prezintă particularități funcționale de domeniul spectral folosit (tabelul 18.2).

Cele mai simple aparate sînt colorimetrele la care aprecierea absorbției se face vizual sau fotoelectric și sînt folosite pentru domeniul vizibil al spectrului.

Tabelul 18.2 Particularitățile aparatului folosit
în UV și VIZ.

Dome- niul spec- tral	Sursa	Filtre	Monocro- mator	Proba	Receptor	Indicator înregistra- tor
VIZ	Bec cu fi- lament wolfram	Filtre colo- rate	Prismă de sti- clă, reșea medie	Cuve sticlă solvenți incolori	Ochiul, celulă fo- toelectrică, fotomul- tiplicator	Galvanome- tru, meca- nism de înregistra- re
UV	Lampă de hidrogen sau deuteriu	-	Prismă cuart, prismă NaCl, re- șea deasă	Cuve cuart, sol. în etanol, ciclohe- xan, etc.	Celulă fo- toelectrică, fotomul- tiplicator	"

Fotocolorimetrele pot fi asemănate cu colorimetrele, aprecierea absorbției se face fotoelectric și sînt înzestrate cu filtre colorate, care selectează un domeniu de lungimi de undă din spectrul vizibil.

Spectrofotometrele sînt înzestrate cu monocromatoare care permit selectarea unei lungimi de undă din spectrul vizibil sau ultraviolet.

În cele ce urmează vor fi descrise două tipuri de aparate destinate lucrului cu studenții în laboratorul de Chimie Analitică și analiză instrumentală.

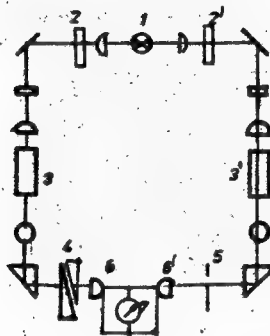
Fotocolorimetrul FEK-M

Aparatul este înzestrat cu filtre pentru selectarea unui domeniu de lungimi de undă din vizibil și apreciază fotoelectric mărimea absorbției.

Schema optică a fotocolorimetrului este dată în fig. 18.4

Lumina de la sursă este deviată și împărțită cu ajutorul unui sistem de oglinzi și lentile în două fascicule paralele care trec prin filtrele 2,2' și cuvele 3,3' și ajung la fotoelementele 6,6'. În calea unuia dintre fasciculele luminoase se găsește o pană 4 manipulată din exterior cu butonul de reglaj

Fig.18.4. Schema de principiu a fotocolorimetrului FEK-M



1-lampă cu incandescentă; 2,2'-filtre; 3,3'-cuve; 4-pană circulară, cenușie din punct de vedere optic, manipulată din exterior cu ajutorul a două butoane (reglaj grosier și fin); 5-diafragmă variabilă; 6,6'-fotoclemente legate printr-o schemă diferențială; 7-acul galvanometrului; 8-tambur gradat.

grosier și fin. Acestea permit slăbirea fluxului luminos ce cade pe fotocelula 6. În calea celuilalt fascicol luminos se află diafragma variabilă 5 care permite, prin intermediul tamburului gradat 8, reglarea fascicolului luminos ce cade pe fotocelula 6'.

Modul de lucru

În fig.18.5 este prezentată o vedere de ansamblu a fotocolorimetrului FEK-M. Înainte cu 5-10 minute de începerea lucrului aparatul este conectat la sursa de curent (220 V) pentru ca becul de incandescentă să-și ia temperatura sa de regim. Se deschide capacul lăcașului cu cuve, se alege filtrul corespunzător (vezi tab. 18.1) cu ajutorul butonului 1 și se începe lucrul efectiv folosind una din metodele prezentate în continuare.

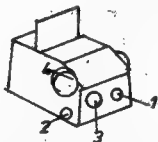


Fig.18.5 Vedere de ansamblu a fotocolorimetrului FEK-M

a) Pentru determinarea absorbanțelor mai mici ca 0,5 se așează în dreapta, în calea fluxului luminos, cuva cu soluția de analizat, iar în stînga cuva cu solvent sau soluția de comparație.

Tamburul din partea stîngă a aparatului (4) este la diviziunea 0 (zero) pe

seale absorbantelor și 100 % pe scara transmisiei. Se introduce galvanometrul în circuit și se mărește sensibilitatea acestuia cu ajutorul butonului 2, aducându-se în același timp acul galvanometrului la zero cu butoanele grosier și fin (3). Butonul 4 se readuce în poziția zero, apoi în calea fluxului luminos din dreapta se introduce o cuvă cu solvent și se readuce din nou acul galvanometrului la zero prin rotirea tamburului gradat (4). Citirea se face pe tamburul din stînga aparatului și se repetă de cîteva ori.

b) Pentru determinarea cu mai mare precizie a absorbanțelor mai mici ca 0,5, în fața ambelor fluxuri luminoase se se așează cuve cu soluție de comparație sau solvent. Tamburul din dreapta se află la diviziunea zero a absorbanțelor. Se mărește treptat sensibilitatea galvanometrului cu ajutorul butonului 2 aducându-se acul galvanometrului la zero cu butoanele grosier și fin (3). Se închide galvanometrul și în locul cuvei cu solvent din dreapta se aduce cuva cu soluția de analizat. Se deschide butonul 2 treptat aducându-se acul galvanometrului la zero cu tamburul (4). Citirea se face pe tamburul din dreapta al aparatului.

c) Pentru determinarea unor absorbante mai mari decît 0,5 în dreptul fluxului luminos din stînga se așează cuva cu soluția de comparație sau solvent iar în dreapta cuva cu soluție de analizat, citirile făcîndu-se pe tamburul din dreapta al aparatului.

Spectrofotometrul Spokol (Carl Zeiss Jena). Este un aparat cu monofascicol, fără înregistrare, destinat pentru determinări de concentrații la o anumită lungime de undă. În acest caz, cuvele cu soluția de analizat și soluția de comparație se aduc consecutiv în calea aceluiași fascicol de lumină. Schema de principiu este prezentată în figura 18.6.

Sursa trimite lumina prin intermediul unor lentile și oglinzi la monocromator, radiația monocromatică obținută trece pe rînd prin cuva cu soluție de referință și prin cuva cu

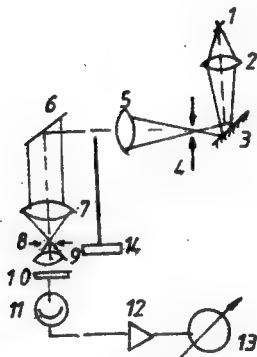


Fig.18.6. Schema optică a spectrofotometrului Spekol.
 1-sursa de radiații; 2,5,7,9-lentile; 3-oglină;
 4-fantă de intrare; 6-monocromator; 8-fantă de ieșire;
 10-cuvă cu soluție; 11-celulă fotoelectrică; 12-amplificator; 13-galvanometru; 14-tambur pentru fixarea lungimii de undă.

soluția de analizat, apoi cade pe celula fotoelectrică care servește la măsurarea fluxului luminos prin traducere în semnal electric. Curentul electric este amplificat și măsurat cu ajutorul unui aparat de măsură.

Modul de lucru. În fig. 18.7 este prezentată o vedere de ansamblu a spectrofotometrului Spekol.

Se conectează aparatul la rețea (220 V) cu 15 minute înainte de începerea lucrului pentru intrarea sursei de radiații în regie. Se fixează cu tamburul 8 lungimea de undă la care se măsoară. Se aduce cuva cu soluția de referință în dreptul fluxului luminos, se pune obturatorul (7) în poziția I și cu ajutorul butonului (3) se aduce acul aparatului de măsură la diviziunea 100 ($T\% = 100$). Se aduce obturatorul (7) în poziția zero și cu ajutorul butonului (2) se aduce acul galvanometrului la diviziunea zero ($T\% = 0$). Se glisează cuva cu soluția

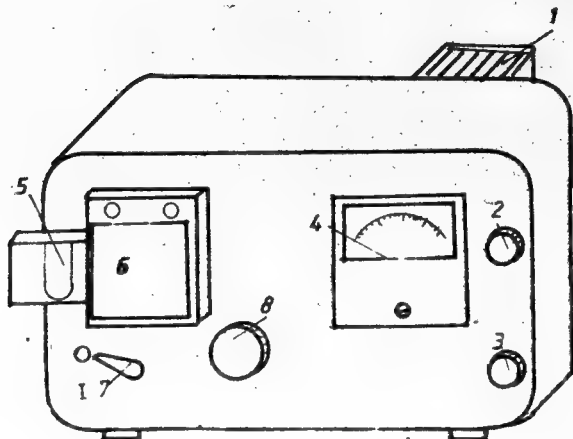


Fig.18.7 Vedere de ansamblu a Spekolului.

1-sursa de radiații; 2-potenționmetru reglare zero; 3-potenționmetru reglare 100; 4-aparat de măsură; 5-suport cuve; 6-fotoce-lulă; 7-obturator; 8-tambur pentru fixarea lungimii de undă.

de analizat în fața fascicolului luminos, se aduce obturatorul în poziția I și se citește la aparatul de măsură (4) extincția sau transmisia în procente.

În cazul în care probele de analizat au extincții ((absorbante) mici se folosește un amplificator auxiliar ZV a

cărui vedere de ansamblu este prezentată în fig. 18.8.

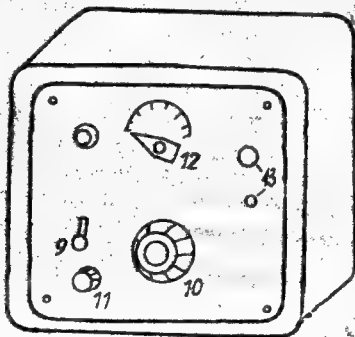


Fig. 18.8. Vedere de ansamblu a amplificatorului auxiliar.

9—întrerupător pornire-sprire; 10—potenționetru reglare zero; 11—potenționetru reglare 100; 12—trepte de amplificare; 13—mufă pentru fotocelulă.

Fixarea lungimii de undă se face ca mai sus (tambur 8). Se pornește amplificatorul cu ajutorul întrerupătorului 9. Pentru aducerea aparatului de măsură la valorile $T\%$ zero și 100 se procedează ca mai sus, numai că se vor folosi butoanele de la amplificator 10 (pentru reglare zero) și 11 (pentru reglare 100). Butonul 12 servește pentru stabilirea unei trepte de amplificare convenabilă. Când se lucrează cu amplificator auxiliar se schimbă suportul de cuve și fotocelula EK-1 cu EK-5.

Dacă se lucrează în domeniul vizibil se folosesc ca sursă de lumină un bec cu filament de wolfram și cuve de sticlă.

În domeniul ultraviolet se lucrează la fel. Se folosesc cuve de cuarț și lampă de Hg.

18.3 Aplicațiile spectrometriei în vizibil și ultraviolet

Măsurătorile de absorbție moleculară în vizibil și ultraviolet se aplică la:

- determinări de concentrații
- controlul purității unor substanțe anorganice și organice
- determinarea masei moleculare
- determinarea formulei empirice a complexelor
- calcularea constantelor de formare a complexelor
- determinarea gradului de polimerizare
- studii cinetice care dau informații despre mecanismul de reacție
- determinarea intervalului de viraj al indicatorilor.

Determinări cantitative

Pentru determinarea concentrației substanțelor organice și anorganice se folosește legea Bouguer Lambert-Beer. Se trasează o curbă de etalonare și apoi se determină concentrația necunoscută din valoarea absorbanței soluției de analizat.

Dacă substanța care se supune fotometrării este colorată se folosește o lungime de undă sau un domeniu spectral (filtre) din domeniul vizibil. Dacă substanța este incoloră, determinările se efectuează în ultraviolet. Se pot determina și 2 sau 3 componente din probă fără separare: se trasează spectrele fiecărui component, se alege λ_{\max} și dacă acestea nu se suprapun se fac determinările.

18.3.1. DETERMINAREA Mn(II)

Principiul metodei. Metoda se bazează pe oxidarea Mn(II) la Mn(VII) cu persulfat de amoniu în prezența ionilor de Ag^+ care catalizează reacția,

$$2 \text{MnSO}_4 + 5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4$$
și fotometrarea soluției la $\lambda = 525-545 \text{ nm}$.

Oxidarea Mn(II) se realizează în mediu de HNO_3 și H_3PO_4 , la fierbere. Catalizatorul, AgNO_3 , trebuie adăugat în concentrație foarte mică (10^{-5}M) pentru ca să nu apară un

precipitat perceptibil în prezența unor cantități mici de cloruri care ar putea exista în soluție. Interferența clorurilor (până la 0,1 g NaCl în 100 ml) se poate înlătura prin adăugare de HgSO_4 care formează cu ioni Cl^- , HgCl_2 puțin disociați.

Interferă în această determinare ioni Br^- , I^- precum și ioni colorați Ni(II) , Co(II) , Cr(III) , V(V) , Cu(II) . Dacă se mărește timpul de încălzire și cantitatea de persulfat multe substanțe organice nu produc interferență.

Acidul fosforic are rolul de a împiedica formarea MnO_2 asigurând oxidarea completă a Mn(II) la Mn(VII) . Concentrația H_3PO_4 trebuie să fie 0,1 N iar concentrația HNO_3 trebuie să fie mai mare de 0,5 N.

Reactivi

- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ solid
- Soluție specială. Se dizolvă 75 g HgSO_4 în 400 ml HNO_3 conc. și 200 ml apă distilată, se adaugă 200 ml H_3PO_4 85%, 0,035 g AgNO_3 și după răcire, se aduce la 1000 ml cu apă distilată;
- Soluție standard de Mn(II) care conține 0,1 mg $\text{Mn(II)}/\text{ml}$.

Modul de lucru

Se cântăresc la balanța analitică a g substanță care conține Mn(II) și se aduc într-un balon cotat cu capacitatea V ml. Din această soluție se iau cote părți (v ml) care să conțină 0,1-0,6 mg Mn(II) și se transferă în flacoane conice. Se adaugă 5 ml soluție specială, se diluează cu apă până la aproximativ 30 ml, se introduce 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ și se fierbe câteva minute. Dacă apare precipitat (MnO_2), se adaugă 2 ml H_3PO_4 85 %, se reduce Mn(IV) cu 1-2 picături de soluție de hidroxilamină 10 % și se încălzește din nou la fierbere. După răcire, soluția se transferă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, se aduce balonul la marcă cu apă distilată și se măsoară absorbanta la 525-545 nm în raport cu apa distilată ca soluție martor. Concentrația soluției de analizat se determină cu ajutorul curbei de etalonare.

Trasarea curbei de etalonare

Curba este liniară în domeniul 1-6 $\mu\text{g Mn(II)}/\text{ml}$. Din soluția standard se iau cu pipeta 1,3,5,6 ml și se aduc în flacoane conice de 100 ml, se adaugă 5 ml soluție specială, $\text{lg}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ și se procedează în mod identic ca la soluția de analizat. Cu valorile absorbanțelor obținute (tabelul 18.3) se trasează curba de etalonare (fig. 18.9).

Tab. 18.3 Curba de etalonare pentru Mn(II)

Nr. det. standard la 100 ml	Vol. sol.	Concentrația $\mu\text{g Mn(II)}/\text{ml}$	A
1	1	1	
2	3	3	
3	5	5	
4	6	6	

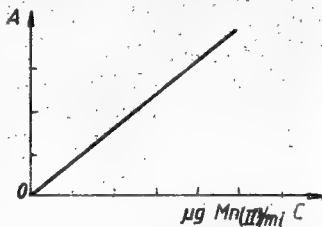


Fig. 18.9 Curba de etalonare pentru Mn(II)

Calcularea rezultatelor

Conținutul procentual de Mn(II) din proba de analizat se calculează cu relația:

$$\text{Mn \%} = \frac{c_x \cdot V \cdot 100}{v \cdot a} \cdot 10^{-6} \cdot 100 \quad \text{în care:}$$

a- cantitatea de substanță luată în analiză, (g)

V- volumul balonului cotelat în care s-a dizolvat proba

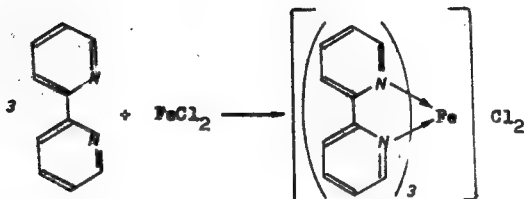
v- volumul de soluție luat în lucru pentru o determinare.

c_x -concentrația găsită pe curba de etalonare $\mu\text{g}/\text{ml}$.

18.3.2. DETERMINAREA FIERULUI PRIN METODA CU 2,2'-DIPIRIDIL

Principiul metodei

Ioni Fe(III) reduși la Fe(II) cu clorhidrat de hidroxilamină, formează cu 2,2'-dipiridil, în mediu de acetat de amoniu, un complex colorat în roșu care se fotometrează la $\lambda = 522 \text{ nm}$.



Reactivi

- Acetat de amoniu, soluție 20 % (20 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ se dizolvă în puțină apă și se completează volumul la 100 ml apă distilată). Acetatul de amoniu nu trebuie să conțină mai mult de 1 p.p.m. fier;
- Acid clorhidric concentrat ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) și 1 N
- Clorhidrat de hidroxilamină, soluție 10 % (10 g clorhidrat de hidroxilamină se dizolvă în apă distilată și se diluează la 100 ml),
- 2,2'-dipiridil soluție 0,1 % în acid clorhidric 1N (1 g de 2,2'-dipiridil se dizolvă în 20 ml HCl 1N și se aduce cu apă distilată la 1000 ml,
- Hirtie turnesol
- Soluție standard de fier.

Soluție standard A: 7,022 g sare Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă într-un pahar în 60 ml H_2SO_4 10 %. Soluția se trece cantitativ, spălând paharul cu apă, într-un balon cotat de 500 ml și se aduce cu apă distilată la semn, 1 ml soluție conține 2 mg Fe. (corect).

Soluție standard B - conține 0,2 mg Fe/ml

Soluție standard C - 50 ml soluție standard B se introduce într-un balon cotat de 1000 ml și se aduce la semn cu apă. 1 ml soluție standard C conține 0,01 mg Fe. Soluția standard C se folosește pe măsură ce este necesară.

Trasarea curbei de etalonare. În șapte baloane cotate de 100 ml se introduce separat 0,1, 5, 10, 15, 20, 25 ml soluție etalon C, ceea ce corespunde la 0,10, 50, 100, 150, 200 și 250 μg Fe. În fiecare balon se adaugă apă până la 50 ml și se agită, apoi 2 ml HCl 1N, 2 ml soluție clorhidrat de hidroxil-

-amplasă se lasă în repaos 1 minut. Se adaugă 10 ml soluție acetat de amoniu și cite 2 ml soluție 2,2'-dipiridil. Se aduce volumul la 100 ml cu apă distilată. Se lasă soluțiile în repaos 10 minute, apoi se fotometrează la 522 nm, față de soluția zero ca soluție de referință. Se trasează curba de etalonare în coordonatele $A - c$ ($\mu\text{g Fe}$).

Determinarea Fe din soda caustică solidă

Probele de sodă caustică se trec în soluție în modul următor. Se cântăresc probe de 6,5-6,7 g NaOH tehnic și se dizolvă într-un volum mic de apă distilată. Soluția se neutralizează cu 14 ml HCl conc. și se mai adaugă 2 ml în exces. Se fierbe câteva minute și după răcire, soluția se transferă cantitativ într-un balon cotelat de 100 ml. Se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează conținutul balonului prin agitare. Din această soluție se iau cote părți de 30 ml și se transferă într-un alt balon cotelat de 100 ml unde se determină Fe prin metoda cu 2,2'-dipiridil după procedeul descris la trasarea curbei de etalonare. Citirile se fac în raport cu o probă martor. Proba martor. Concomitent se prepară o probă martor care conține aceeași cantitate de HCl conc. ca și probele de analizat. Se procedează astfel: 16 ml HCl conc. se aduc la sec într-o capsulă de porțelan, reziduul se dizolvă în 2 ml apă distilată și se evaporă din nou la sec. După reluare cu apă distilată, soluția se aduce cantitativ într-un balon cotelat de 100 ml. Se transferă 30 ml din soluția obținută în alt balon cotelat de 100 ml în care se adaugă reactivii menționați la curba de etalonare.

Cantitatea de Fe din proba de analizat se calculează cu relația:

$$\text{Fe } \% = \frac{C_x \cdot V_1}{V_2 \cdot a} \cdot 10^{-6} \cdot 100, \text{ în care:}$$

C_x - concentrația Fe(II) din curba de etalonare, în μg .

V_1 - volumul balonului cotelat în care se aduce proba,

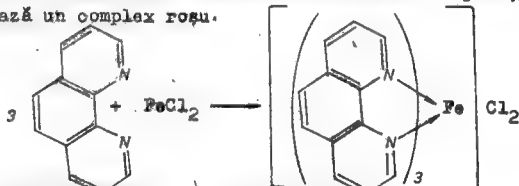
V_2 - cota parte de soluție luată în lucru,

a - cantitatea de probă luată în analiză, g.

18.3.3 Determinarea fierului cu 1-10-fenantrolină

Principiul metodei

Fe(II) reacționează cu 1-10-fenantrolina la pH=1,5-5,5 și formează un complex roșu.



care se fotometrează la $\lambda = 510-512 \text{ nm}$.

Reactivi

- 1,10-fenantrolina, soluție apoasă 0,25 %. Reactivul se dizolvă prin încălzire și se păstrează în frigider,
- Clorhidrat de hidroxilamină, soluție apoasă 10 %.
- Acetat de sodiu, soluție apoasă 25 %,
- Soluție standard A care conține 0,1 mg Fe(II)/ml
- Soluție standard B - 10 ml soluție standard A se diluează la 100 ml; 1 ml conține 0,01 mg Fe(II)/ml.

Modul de lucru

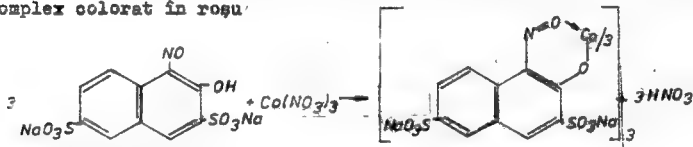
Soluțiile slab acide, care conțin fier, se transferă în baloane cotate de 25 ml, se tratează cu 1 ml soluție clorhidrat de hidroxilamină, apoi cu 2 ml soluție acetat de sodiu și se aduc la pH= 3,5 cu HCl 2N sau soluție de amoniac. Se adaugă apoi 2 ml 1,10-fenantrolină și se aduc flacoanele la marcă cu apă distilată. După 10 minute se măsoară absorbanta în raport cu soluția reactivului la $\lambda = 512 \text{ nm}$.

Trasarea curbei de etalonare. Curba este liniară în domeniul de concentrație cuprins între 0,2 - 5 $\mu\text{g Fe(II)/ml}$.

Din soluția standard B se iau cote părți de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 12,5 ml și se aduc în baloane cotate de 25 ml, cores-punzând concentrațiilor 0,2; 0,4; 1; 2; 4; 5 $\mu\text{g Fe(II)/ml}$. Se adaugă în ordine reactivii menționați la modul de lucru, se măsoară absorbantele și se construiește graficul de etalonare A-C.

Determinarea cobaltului cu sare nitrozo-R

Co(II) oxidat la Co(III) formează cu sarea nitrozo-R un complex colorat în roșu.



care se fotometrează la 560 nm.

Aceasta este cea mai sensibilă reacție cunoscută pentru Co permițind să se determine 0,05 μg Co/ml.

Reactivi

- Sare nitrozo-R, soluție apoasă 0,2 % (păstrată la întuneric)
- $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solid
- Fenolftaleină, soluție alcoolică 0,1%
- KOH, soluție 10 %
- HCl 0,5 M ; HNO_3 conc.
- Soluție standard A care conține 0,1 mg Co(II)/ml
- Soluție standard B. 5 ml soluție standard A se diluează la 100 ml - 1 ml conține 5 μg Co(II)/ml.

Modul de lucru. Peste soluția de Co(II) se adaugă 0,5 ml soluție de sare nitrozo-R, 1 g acetat de sodiu și se încălzește la $\sim 70^\circ\text{C}$ pentru îndepărtarea acetatului. Se adaugă 5 picături de fenolftaleină și picătură cu picătură o soluție de KOH până la colorație roșie, apoi câteva picături de HCl 0,5M până la decolorarea soluției. După fierbere timp de 1 minut, se adaugă 1 ml HNO_3 conc. și se mai menține 1 minut la fierbere. Soluția se răcește la întuneric, se trece în balon cotat de 10 25 ml și după aducerea la marcă cu apă distilată se citește absorbanta în raport cu o soluție martor care conține toți reactivii în afară de soluție de cobalt, la 560 nm.

Trasarea curbei de etalonare. Curba este lineară în domeniul de concentrație 0,5 - 50 μg Co(II) . . Din soluția standard B se iau cote părți de 0,1 - 10 ml care corespund concentrațiilor 0,5 - 50 μg Co(II) și se procedează în modul descris mai sus.

18.3.5 Determinarea compoziției unor complecși

Raportul de combinare între metal M și ligand L



se poate determina prin mai multe metode.

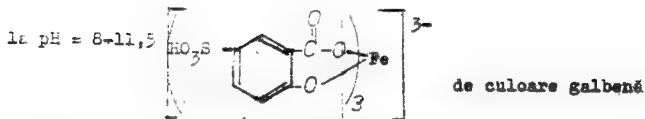
Metoda variațiilor continue în care se măsoară absorbanțele unei serii de soluții cu concentrații molare diferite a celor doi componenți, astfel ca suma concentrațiilor ambilor componenți să rămână constantă; se reprezintă grafic variația absorbanței funcție de raportul $[L]/[M]$. Abscisa punctului maxim al curbei arată conținutul molar al celor doi componenți care intră în compoziția complexului studiat; metoda se aplică pentru complecși cu număr de coordinație mic și suficient de stabili.

Metoda raporturilor molare constă în măsurarea absorbanțelor unei serii de soluții ce conțin cantități variabile dintr-un component iar concentrația celuilalt component se menține constantă; reprezentând grafic absorbanțele funcție de raportul dintre numărul de moli de reactiv și numărul de ioni gram de metal se obțin două drepte care se întretaie; punctul de intersecție corespunde compoziției molare a complexului.

Metoda raportului pantelor. Se prepară două serii de soluții: într-o serie concentrația ionului metalic se menține constantă și în exces față de concentrațiile variabile ale ligandului iar în cealaltă serie invers; se reprezintă grafic valorile absorbantelor pentru cele două serii de soluții și se obțin două drepte; raportul pantelor acestor drepte corespunde raportului de combinare între metal și ligand.

Determinarea compoziției complexului Fe(III) cu acid sulfosalicilic

Fe(III) formează cu acidul sulfosalicilic, funcție de pH următorii complecși:



la pH = 4-6 $\left[\text{Fe}(\text{sal})_2 \right]^-$ de culoare brună

și la pH = 2-2,5 $\left[\text{Fe}(\text{sal}) \right]^+$ de culoare roșie

Pentru punerea în evidență a complexului care se formează la valori mici ale pH-ului se folosește una din metodele descrise mai jos.

Reactivi

- Soluția I, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ în HClO_4 0,1 M
- Soluția II, acid sulfosalicilic $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ în HClO_4 0,1 M
- Soluția III, HClO_4 0,1 M.

Metoda variațiilor continue (Job-Ostrowski)

Se prepară 7 soluții cu următorul conținut (tabelul 18.4).

Tabelul 18.4. Prepararea soluțiilor pentru metoda Job

Nr. Met.	Volume de soluții, ml			A
	Soluție I	Soluție II	Soluție III	
1	0	10	10	
2	1	9	10	
3	3	7	10	
4	5	5	10	
5	7	3	10	
6	9	1	10	
7	10	0	10	

După 30 minute, se măsoară absorbanta soluțiilor preparate, la 500 nm, în raport cu apa distilată. Se reprezintă grafic absorbanta funcție de raportul concentrațiilor soluției I față de suma concentrațiilor soluțiilor I și II. Din grafic se determină raportul de combinare și se stabilește formula complexului.

Metoda raporturilor molare

În flacoane de 25-50 ml se prepară 8 soluții astfel:

Tabelul 18.5. Prepararea soluțiilor pentru metoda raporturilor molare

Nr. det.	Volume de soluții, ml			A
	Soluția I	Soluția II	Soluția III	
1	4	0	17	
2	4	1	16	
3	4	2	15	
4	4	3	14	
5	4	4	13	
6	4	5	12	
7	4	6	11	
8	4	7	10	

Se măsoară absorbanta soluțiilor preparate, după 30 min. în raport cu apa distilată, la 500 nm.

Se reprezintă grafic absorbanta funcție de raportul soluției I (ml)/ soluție II (ml) și se determină formula complexului format.

19. TITRARI SPECTROFOTOMETRICE

19.1. Generalități, principiul metodei

Metoda spectrofotometrică (fotometrică) se poate întrebuița și indirect pentru stabilirea punctului de echivalență prin determinarea absorbânței soluției de analizat în funcție de volumul de reactiv adăugat în timpul titrării.

Această metodă se poate aplica la orice reacție la care titrantul, componentul de titrat sau produsul de reacție prezintă absorbție optică într-un domeniu al lungimii de undă accesibil (funcție de aparatura cu care se lucrează) și dacă coeficientul molar de absorbție este suficient de mare.

În unele cazuri, în care nici unul din componenții implicați în reacția de titrare nu absoarbe corespunzător se poate adăuga un indicator care absoarbe și cu ajutorul căruia se poate determina punctul final al titrării prin modificarea absorbânței indicatorului.

Principiul metodei. Reactivul se adăugă soluției de analizat cu ajutorul unei microbiurete. Se citește absorbânța după fiecare adăugare a titrantului. Rezultatele obținute se reprezintă grafic în coordonatele absorbânță (A) - volum de titrant (v) obținându-se curba de titrare spectrofotometrică care constă în două segmente de dreaptă care se intersectează la echivalență, în cazul titrării unui singur ion sau n+l segmente în cazul titrării a n ioni.

Pentru eliminarea erorii provocate de diluarea soluției în timpul titrării este necesar de a se face corecția de volum $(v_0+v)/v_0$ unde: v_0 - reprezintă volumul inițial al soluției; v - volumul total al soluției de titrant adăugat pentru fiecare punct al titrării la care s-a măsurat absorbânța. Acest raport se înmulțește cu valoarea absorbânței găsită experimental.

Efectul diluției poate fi eliminat sau mult diminuat prin utilizarea unei soluții de titrant mai concentrate (cel puțin de 10 ori mai concentrate decât soluțiile care urmează

a fi titrate).

Din volumul corespunzător punctului de echivalență se calculează concentrația probei:

$$g = \frac{V \cdot f \cdot n \cdot E}{1000} \quad \text{unde:}$$

g- cantitatea în grame a substanței de analizat din probă;

f- Factorul de corecție al concentrației titrantului;

n- normalitatea soluției de titrant; E- echivalentul gram al substanței de analizat.

Curbele de titrare. În fig.19.1. sînt indicate tipurile de curbe de titrare spectrofotometrice

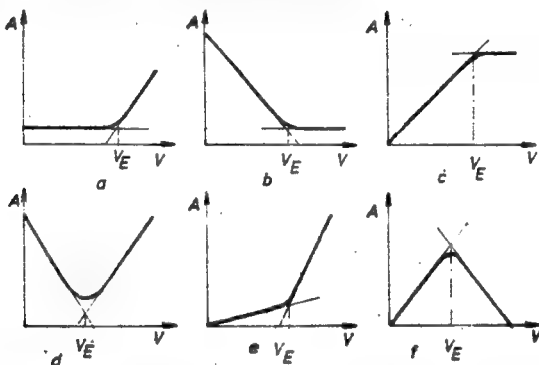


Figura 19.1. Tipuri de curbe de titrare spectrofotometrice.

Curba (a) reprezintă o titrare în care absoarbe numai titrantul, curba (b) o titrare în care absoarbe numai compusul de titrat, iar curba (c) o titrare în care absoarbe numai produsul de reacție.

Curbele de tip (d) sînt caracteristice titrărilor spectrofotometrice în care absorb amii componenți care reacționează. Pentru curba (e) absorb atât titrantul cît și produsul de reacție, dar au coeficienți molari diferiți. Curba (f) este caracteristică titrărilor spectrofotometrice în care se formează ca produși de reacție, compuși succesivi

în care numai unul dintre acești compuși absorb. Maximul obținut în acest caz reprezintă transformarea completă în specie absorbantă.

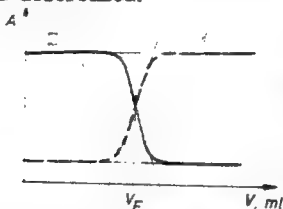


Figura 19.2. Curba de titrare spectrofotometrică a unui acid cu o bază în prezența unui indicator (fenolftaleina) (1) și a unei baze cu un acid (2).

Curba de tipul (2) din fig.19.2. poate reprezenta de asemenea o titrare a unui amestec de doi componenți în care primul nu absoarbe, iar al doilea absoarbe (ex: titrarea amestecului de Bi(III) și Cu(II) cu EDTA).

În mod obișnuit curbele de titrare spectrofotometrice prezintă o rotunjire a curbei în jurul punctului de echivalență. În acest caz volumul de echivalență se determină prin extrapolarea dreptelor și proiectarea intersecției acestora.

Determinarea punctului de echivalență, în cazul în care se utilizează un indicator în titrări acido-bazice, depinde de pH-ul punctului de echivalență cât și de domeniul de viraj al indicatorului. Indicatorii se vor alege după aceleași criterii aplicate în titrimetrie și numai în aceste condiții punctul de echivalență se va afla la mijlocul distanței dintre punctele de intersecție ale extrapolărilor porțiunilor drepte ale curbelor de titrare spectrofotometrică.

19.2. Dispozitivul pentru titrare spectrofotometrică

Pentru efectuarea titrărilor spectrofotometrice se poate folosi spectrofotometrul Spekol la care se atașează dispozitivul special de titrare prezentat în fig.19.3.

Fluxul luminos care vine prin fanta monocromatorului ajunge prin cuva de măsurat (30 ml) pe fotoelementul de seleniu. Înaintea acestuia se află filtrul de compensare spectrală. Cuvă (4) poate fi manipulată cu ajutorul unui dispozitiv (5) și se poate schimba cu ușurință. În același timp intră în

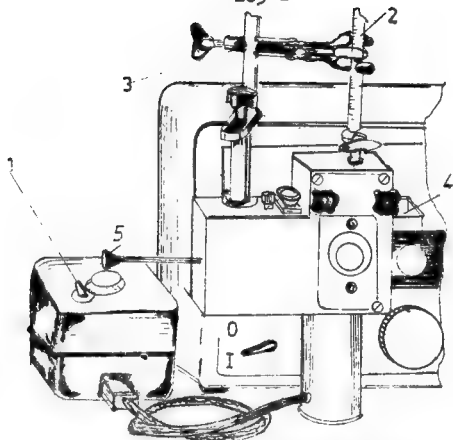


Figura 19.3. Dispozitiv pentru titrare spectrofotometrică.

funcțiune o clapă de închidere care protejează fotoelementul de o iluminare prea puternică.

Sub cuvă se află un motor agitator care este în legătură cu rețeaua de curent alternativ de 220 V, 50 Hz. Acesta acționează bastonașul magnetic introdus în cuva cu soluția de analizat asigurând omogenizarea ei. Dispozitivul de conectare pentru motorul agitator (7) conține schimbătorul de rețea, transformator și stabilizator pentru motor și un potențiomtru pentru reglarea vitezei de agitare. Biureta (2) se fixează în stativul (3) cu clemă. Ciocul biuretei trebuie să fie suficient de lung încât să intre în anexa de titrare și să ajungă la marginea superioară a cuvei.

În cuvă se introduce aprox. 15 ml soluție de analizat și se comută în dreptul fluxului luminos. Se conectează agitatorul. Se adaugă volume mici de titrant și se citesc absorbanțele corespunzătoare. Se alege astfel concentrația reactanților încât volumul soluției finale să nu depășească 30 ml.

Caracteristicile și avantajele titrărilor spectrofotometrice.

- Titrările spectrofotometrice se pot efectua în soluții diluate (10^{-4} - 10^{-6} M), avînd avantajul că se pot efectua și în cazul cînd sistemul conține mai multe specii absorbante, cu

condiția ca reactivul adăugat să fie specific numai pentru specia de determinat:

- Selectivitatea metodei se poate mări prin alegerea condițiilor optime de mediu (pH, temperatură, prezența anumitor ioni), alegerea reactivilor, a lungimii de undă.
- Sensibilitatea este mai mare decât la titrările asperometrice, potențiometrice, conductometrice;
- Pentru titrare sînt necesare cîteva puncte înainte și după punctul de echivalență (3-4 puncte);
- Măsurarea se poate face cu mare precizie;
- Metoda se poate automatiza;
- Măsurătorile nu sînt absolut necesar a fi făcute la lungimea de undă la care absorbția este maximă datorită faptului că schimbarea pronunțată a absorbției în jurul punctului de echivalență nu este prea mult influențată de sensibilitatea măsurătorilor. Acest fapt reprezintă unul din marile avantaje ale titrărilor spectrofotometrice față de alte tipuri de titrări;
- Deoarece numai una din speciile reactante sau produsul de reacție este necesar să prezinte absorbție optică, permite extinderea determinărilor spectrofotometrice la foarte multe substanțe care nu absorb.

19.3. Titrarea fotometrică a Cu(II) cu soluție de complexon III.

Principiul metodei

Ioni de Cu(II) formează cu complexonul III un complex stabil ce prezintă absorbanță maximă la 625 nm:



La această lungime de undă pot absorbi și ioni de Cu^{2+} și chelatul, dar coeficientul molar de absorbție al complexului format este foarte ridicat. Punctul de echivalență se determină pe cale fotometrică prin construirea graficului dependenței absorbanței de volumul de titrant.

Titarea se poate efectua în două variante.

Varianta I

Titrare fotometrică a cuprului în prezența altor cationi în mediu acid (tampon acid acetic + acetat)

În acest caz titrarea se execută în domeniul de $pH = 2,4 - 2,9$. La acest pH complexul cuprului este stabil și $Cu(II)$ se poate determina în prezența altor metale care formează de asemenea cu EDTA complecși dar mai puțin stabili. De exemplu $Cu(II)$ se poate determina în prezența $Zn(II)$ deși $\beta_{CuY^{2-}}$ este puțin mai mare decât $\beta_{ZnY^{2-}}$.

$$\beta_{CuY^{2-}} = 10^{18} ; \quad \beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$$

Aparatură și reactivi

- a) Spectrofotometru prevăzut cu dispozitiv special pentru titrare fotometrică
- b) Biuretă sau pipetă
- c) Soluție pentru reglarea pH -ului (soluție $CH_3COONa + HCl$). La o soluție care conține 4,1 g acetat de sodiu anhidru în 50 ml apă distilată se adaugă soluție 1M HCl până la stabilirea pH -ului la 2,2 (cu ajutorul pH -metrului);
- d) Soluție 0,1 M complexon III (1,9 g complexon III se solvă într-un flacon cotat de 50 ml cu apă distilată. Dacă soluția este tulbură se încălzește puțin.

Metodica determinării

- a) Se deschide spectrofotometrul și se fixează la 625 nm;
- b) În cuva specială a dispozitivului de titrare se introduc 35 ml apă distilată, 20 ml soluție tampon și 25 ml soluție $Cu(II)$ de concentrație necunoscută (volumele se vor micșora proporțional în funcție de volumul cuvei). Soluția de $Cu(II)$ nu trebuie să conțină mai mult de 1 mol de Cu la 25 ml.
- c) Cu ajutorul unei biurete sau pipete se adaugă volume de cîte 1 ml soluție complexon III; se agită soluția și se citește absorbanta (după adăugarea fiecărei porțiuni se agită timp de 1 minut, se oprește agitatorul și se citește absorbanta). Titrarea se continuă cu 4-5 valori de absorbantă după atingerea punctului de echivalență.

Variante II

Titrare fotometrică a cuprului în mediu alcalin (tampon amoniac + clorură de amoniu)

Dacă cuprul nu este însoțit de alte elemente ce pot interfera (Zn, Cd, Al) titrarea se poate efectua și la pH=10 în soluție tampon amoniacală. Măsurarea absorbânței se face la 580 nm.

În timpul titrării fotometrice are loc micșorarea treptată a absorbânței până la atingerea punctului de echivalență. Complexonatul de Cu absoarbe la o lungime de undă diferită decât a complexului cupru amoniacal. Reacțiile ce au loc se pot reprezenta:



Aparatură și reactivi. Idem ca și la varianta I, numai că în acest caz se utilizează soluție tampon amoniacală.

Metodica determinării

a) Se fixează spectrofotometrul la 580 nm.

b) În cuva specială a dispozitivului de titrare se introduc 8 ml apă distilată, 5 ml soluție tampon amoniacal și 1 ml soluție Cu(II) de concentrație necunoscută. Volumele se vor mări sau micșora în funcție de volumul cuvei. În continuare se titrează ca la varianta I. Cu datele obținute se construiește graficul dependenței absorbânței de volumul de titrant și se calculează concentrația cuprului.

Observație. Dacă se lucrează cu soluții de titrant de concentrație mare și cu volume mari de soluție de analizat (80-100 ml), influența modificării volumului în procesul titrării asupra absorbânței este neglijabilă. În caz contrar va trebui să se ia în considerație factorul de diluție care se va multiplica cu absorbânța.

Calculul % Cu din proba analizată. Conținutul procentual de cupru din proba analizată se poate calcula cu relația:

$$\% \text{ Cu} = \frac{V_s \cdot T_{C \text{ III}} \cdot E_{\text{Cu(II)}} \cdot V \cdot 100}{E_{C \text{ III}} \cdot n \cdot A} \quad \text{unde:}$$

A- grame probă cîntărită

V- volumul flaconului cotaț, în care s-a făcut diluarea probei

n- ml probă luată în lucru

V_e - volumul la echivalență determinat din graficul A funcție de volumul de titrant

T_{CIII} - titrul soluție de complexon III

$$E_{Cu(II)} = 63.54; \quad E_{CIII} = 372$$

19.4. Determinarea amestecului de Bi^{3+} și Cu^{2+} cu complexon III

Principiul metodei. În general titrarea spectrofotometrică a unui amestec de cationi este condiționată de următoarele:

- Existența unei diferențe mari între valorile coeficienților molari de absorbție ai compuşilor urmăriți în raport cu celelalte componente la lungimea de undă aleasă;
- În cazul reacțiilor de complexare se pot determina simultan mai mulți ioni dacă constantele de stabilitate ale complexelor lor diferă cu cel puțin 4 ordine de mărime.

La pH = 1,5- 2,4 complexonul III leagă mult mai puternic Bi^{3+} decât Cu^{2+} . Se lucrează la $\lambda = 745$ nm. La această lungime de undă nu absoarbe nici unul din cei doi cationi, nici reactivul și nici complexonatul de bismut care se formează primul datorită stabilității mari ($\beta_{CuY^{2-}} = 6,31 \cdot 10^{18}$; $\beta_{BiY^{-}} = 8,71 \cdot 10^{27}$). Se consideră absorbția acvocomplexului $Cu(II)$ neglijabilă. Curba de titrare va avea alura celei prezentată în figura 19.4.

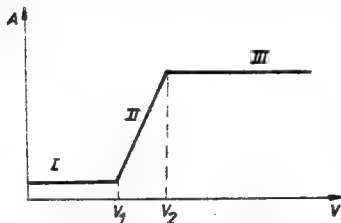


Fig. 19.4. Curba de titrare a unui amestec de $Bi(III)$ și $Cu(II)$

Porțiunea I a curbei depinde de reacția:



Absorbția rămâne constantă în timpul titrării ionilor Bi(III) fiind egală cu absorbția corespunzătoare acțiunilor de Cu(II), complexonatul de bismut avînd un coeficient molar de absorbție neglijabil la această lungime de undă.

Segmentul II corespunde titrării Cu(II) conform reacției:



Formarea complexonatului de cupru colorat în albastru provoacă mărirea absorbției continuu pînă cînd se titrează întreaga cantitate de cupru. Absorbția crește proporțional cu concentrația complexonatului de cupru format. Sfîrșitul titrării Cu(II) marcat prin constanța absorbției la adăugarea în continuare a complexonului III (segmentul III).

Aparatură și reactivi

- Spectrofotometru prevăzut cu dispozitiv special pentru titrare spectrofotometrică;
- Biuretă sau pipetă
- Soluție 0,1 M complexon III (1,9 g complexon III se solvă într-un flacon cotat de 50 ml cu apă distilată. Dacă soluția este tulbure se încălzește puțin);
- Soluție NaOH 0,5 N pentru reglarea pH-ului
- Acid monocloracetic p.a. (solid)
- Soluție de analizat ce conține Cu(II) și Bi(III). Se prepară prin dizolvarea probei în HNO_3 2N astfel ca aceasta să fie de aprox. 0,05 M în Bi^{3+} și Cu^{2+} .

Metodica determinării

- Se deschide spectrofotometrul și se fixează la $\lambda = 745 \text{ nm}$
- În cuva specială a dispozitivului de titrare se introduc 1,5 - 3 ml soluție ce conține Bi(III) și Cu(II) se diluează cu apă distilată la aprox. 1/2 din capacitatea cuvei, se adaugă 0,25 g acid monocloracetic, se omogenizează, apoi se corectează pH-ul soluției la 1,5-2,4 cu NaOH 0,5N;
- Se titrează cu soluția de complexon III 0,1 M adăugînd volume de cîte 0,1 ml, se agită soluția timp de 1 minut după fiecare volum adăugat și se citește absorbanta. Titrarea se continuă cu 4-5 valori de absorbantă după atingerea celui de-al doilea punct de echivalență.

Calculul % de Bi³⁺ și Cu²⁺ din proba analizată

Conținutul procentual de Bi(III) și Cu(II) din proba analizată se poate calcula cu relația:

$$\% M = \frac{V_e \cdot T_{CIII} \cdot E_M \cdot V \cdot 100}{E_{CIII} \cdot n \cdot A} \quad \text{în care:}$$

A- grame probă cîntărită

V- volumul flaconului cîtat în care s-a dizolvat A g probă

n- ml probă luată în lucru

V_e- volumul la echivalență determinat din graficul A funcție de v ml titrant adăugat

V_e = V₁ ml pentru Bi(III); V_e(CIII) = (V₂ - V₁) pentru Cu

T_{CIII}- titrul soluției de complexon III g/ml

E_M- echivalentul ionului determinat: E_{Bi} = 208,98; E_{Cu} = 63,54

E_{CIII} = 372

19.5. Determinarea amestecului de Fe³⁺ și Cu²⁺ cu complexon III

Principiul metodei

La pH=2 complexonul III leagă mult mai puternic Fe³⁺ decît Cu²⁺. Se lucrează la λ=745 nm. Aliura curbei este aceeași ca în cazul titrării Bi(III) și Cu(II) (figura 19.4).

Porțiunea I a curbei de titrare corespunde reacției:



Absorbția rămîne constantă în timpul titrării Fe(III) și este egală cu aceea care corespunde acvionilor de cupru, complexonatul de fier avînd coeficientul molar de absorbție neglijabil la această lungime de undă.

Segmentul II al curbei corespunde titrării cuprului conform reacției:



Absorbția crește proporțional cu concentrația complexonatului de cupru format, sfîrșitul titrării cuprului este marcat prin constanța absorbției la adăugarea în continuare a complexonului III, segmentul III. Deoarece constantele de stabilitate ale celor doi complecși diferă foarte mult ($\beta_{\text{FeY}^-} = 8 \cdot 10^{26}$;

$3Cu^{2+} = 6,3 \cdot 10^{18}$) cînd în soluție există ioni ferici, cantitatea de complex cupric este foarte mică și se poate considera neglijabilă. Citirile absorbției după adăugarea soluției de complexon III se fac după o agitare de aprox. 1 minut astfel încît complexonatul de cupru eventual format să fie descompus conform echilibrului:



Aparatură și reactivi

Aparatura și reactivii, punctele a, b, c sînt identice ca la titrarea Bi(III) și Cu(II).

d) Tampon acid monocloracetic + NaOH (94,2 g acid monocloracetic se dizolvă în cca. 800 ml apă distilată, se aduce cu o soluție de NaOH la pH=2 și apoi se diluează la 1000 ml cu apă distilată;

e) Soluția de analizat preparată prin dizolvarea probei care conține Fe(III) și Cu(II) trebuie să fie 0,1 M.

Metodica determinării

- Se deschide spectrofotometrul și se fixează la 745 nm.
- În cuva specială a dispozitivului de titrare se introduce 1 ml soluție care conține amestecul de Fe(III) și Cu(II), se adaugă 25 ml soluție tampon (acid monocloracetic + NaOH). Se titrează cu o soluție de complexon III 0,1 M adăugat din Q1 în 0,1 ml, se agită cca. 1 minut după fiecare volum adăugat și se citește absorbția. Titrarea se continuă cu 4-5 valori de absorbție după atingerea celui de-al doilea punct de echivalență.

Calculul conținutului de Fe(III) și Cu(II) din proba analizată. Se calculează cu relația:

$$\% M = \frac{V_e \cdot T_{CIII} \cdot E_M \cdot V \cdot 100}{E_{CIII} \cdot n \cdot A}$$

A- grame probă cîntărită

V- volumul flaconului cîtat în care s-a dizolvat A g probă

n- ml probă luată în lucru

V_e - volumul la echivalență determinat din graficul A funcție de volumul de titrant adăugat;

$V_e = V_1$ ml pentru Fe(III); $V_e = (V_2 - V_1)$ ml pentru Cu(II)

T_{CIII} - titrul soluției de complexon III, g/ml

E_M - echivalentul ionului determinat: $E_{Fe} = 55,84$; $E_{Cu} = 63,54$

E_{CIII} - echivalentul complexonului III = 372.

20. FLUORIMETRIA

20.1. Generalități. Principiul metodei

Fenomenul emisie de lumină sub acțiunea unei radiații absorbite (cât timp durează această absorbție) poartă denumirea de fluorescență. La baza metodei fluorimetrice de analiză stă fenomenul de emisie moleculară. În cadrul spectroscopiei moleculare de emisie lungimile de undă și deci domeniul spectral în care moleculele excitate emit, depind de nivelele la care au loc tranzițiile energetice.

Dacă energia primită din exterior de către molecule este mai mare, de exemplu la iradierea cu lumină ultravioletă, acestea vor trece dintr-o stare electronică fundamentală într-o stare electronică excitată.



Timpu de viață a stărilor moleculare excitate este în medie de ordinul 10^{-8} - 10^{-9} sec, dar poate fi foarte diferit în funcție de condițiile de lucru și de modul cum are loc dezactivarea moleculelor atunci când revin la stări energetice cu energie inferioară.

Fluorescența fiind reemisia radiației absorbite, forma spectrului de fluorescență este similară celui de absorbție. Dar o parte din energia absorbită, fiind consumată prin ciocniri energia disponibilă fluorescenței este, conform regulii dată de Stokes, mai mică decât cea absorbită și în consecință, lungimea de undă a luminii fluorescente, va fi totdeauna mai mare decât cea a radiației excitante. Ca urmare, spectrul de fluorescență apare deplasat spre lungimi de undă mai mari față de spectrul de absorbție (fig.20.1).

Legea de bază în analiza cantitativă constă în determinarea intensității fluorescenței I_F , care este dependentă de concentrație (C) conform relației:

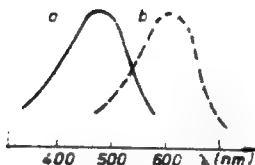


Figura 20.1. Spectrul de absorbție (a) și spectrul de fluorescență (b) a unei soluții de fluoresceină.

$$I_F = 2,3 B \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot l \cdot C$$

în care: I_0 - intensitatea radiației de excitare; B - măsura eficienței fluorescenței numită și randamentul cuantic al fluorescenței; ϵ - coeficientul molar de absorbție; l - grosimea stratului în cm; C - concentrația în mol/l.

Dacă toți parametrii de mai sus se consideră constanți (în afară de concentrație), atunci relația devine:

$$I_F = K \cdot C$$

În cazul concentrațiilor mici există o dependență liniară a intensității radiației emise în raport cu concentrația. Dacă se reprezintă grafic $\log I_F$ în funcție de $\log C$ se obține o curbă de forma celei din figura 20.2.

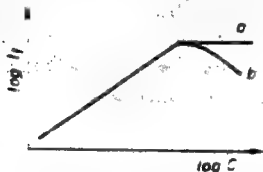


Figura 20.2. Dependența fluorescenței de concentrație.

- a) la o soluție incoloră
- b) la o soluție colorată.

În cazul soluțiilor colorate, curba prezintă un maxim, după care intensitatea scade repede, datorită autoabsorbției energiei reemise.

20.2. Aparatura și dispozitivă

Aparatele cu care se măsoară fluorescența se numesc fluorimetre sau fluorometre. Spre deosebire de fotometrele utilizate în absorbție, în acest caz iluminarea se face sub un anumit unghi (ex. 90°) în raport cu direcția de observare a fluorescenței. Aceste aparate sînt de două tipuri: cu citire vizuală și cu citire fotoelectrică.

Dintre fotometrele cu citire fotoelectrică face parte aparatul "Spekol" aparținînd firmei Zeiss (RDG). Ca sursă de radiații folosește fie un bec cu incandescență de 6 V, 30 w, fie un bec cu vapori de mercur HQE 40; fotoelementul transmite curentul printr-un amplificator tranzistorizat la instrumentul de măsură. Stabilizarea se face cu ajutorul unui stabilizator electromagnetic. Ca surse de excitare se folosesc lampa de hidrogen, de wolfram, de mercur. Domeniul spectral dorit se selectează cu filtre sau monocromatoare.

Aparatul este prevăzut cu cuve de 1 cm grosime de strat (1,5 ml). Valoarea de zero a instrumentului de măsură se stabilește pe fluorescența solventului, iar ca valoare de referință se poate utiliza fluorescența unor etaloane.

În figura 20.3. este redată schema optică a accesoriului FK pentru măsurarea fluorescenței, care seuplează la spectrofotometrul monofascicul Spekol.

Radiația monocromatică de la fanta (1) de ieșire a spectrofotometrului intră prin lentila plan convexă (2) și este limitată la un anumit unghi solid de diafragma (3) înainte de a cădea asupra cuvei cu soluție fluorescentă (4). Pentru a mări sensibilitatea determinărilor, radiațiile excitatoare parcurg de două ori cuva cu soluție datorită oglinzii concave (5). Direcția de observare a fluorescenței este perpendiculară față de cea a radiațiilor excitatoare și realizează o dublare a grosimii de strat fluorescent cu ajutorul oglinzii (6). Lentilele (7) și (9) conduc radiațiile fluorescente la fotocelula (10). Filturul (8) de absorbție sau interferență permite îndepărtarea radiațiilor de lungime de undă mai scurtă de la sursa excitatoare și totodată să se măsoare un domeniu mai îngust din spectrul

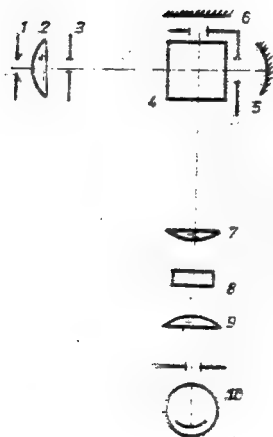


Figura 20.3. Schema optică a accesoriului FK pentru măsurători de fluorescență al spectrofotometrului Spekol.

radiației secundare de fluorescență. Drept referință se folosesc la acest aparat două standarde de fluorescență, unul albastru și unul verde, care în combinație cu filtrele de culoare (8) permit acoperirea întregului domeniu spectral. Aceste standarde au forma cuvelor de măsurare și sunt introduse în locul acestora în aparat. Se mai pot întrebuința drept standarde soluții care conțin cantități cunoscute din substanța fluorescentă pe care o dozăm sau soluții de substanțe puternic fluorescente (sulfat de chinină, fluoresceină-Na).

În general determinările de fluorescență se fac după două tehnici: prin transparentă și prin difuziune (fig.20.A)

În primul caz (a) sursa de lumină și receptorul sunt așezate în aceeași direcție. Avantajul metodei este că lumina Tyndall nu deranjează, în schimb partea neabsorbită a luminii excitante trebuie puternic filtrată.

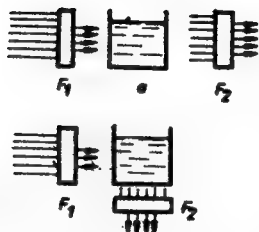


Figura 20.4. Tehnica determinărilor de fluorescență.

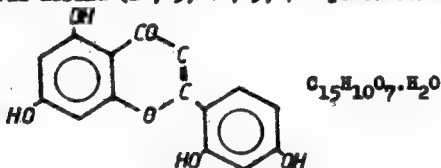
- a) prin transparență
- b) prin difuziune

În cazul observării prin difuziune (b) sursa și detectorul nu sînt așezate în aceeași direcție. Dacă filtrele F_1 și F_2 sînt complementare, cîmpul vizual este întunecat pînă cînd nu se produce fluorescența. Efectul Tyndall trebuie eliminat.

20.3. Determinări fluorimetrice

20.3.1. Determinarea fluorimetrică a aluminiului cu morină

Determinarea fluorimetrică a aluminiului se poate efectua cu reactivul morină (2', 3, 4', 5, 7 - pentahidroxiflavona)



Metoda este aplicabilă la concentrații extrem de mici de alumina - părți per bilion.

Ionii interferenți sînt: F^- , PO_4^{3-} , Cu^{2+} , Cr^{3+} .

Reactivi

- Soluție de morină - 0,1 g morină se dizolvă în 100 ml amestec de 86 % etanol, 9% metanol și 5% apă distilată;

- Apă distilată deionizată (nu trebuie să conțină mai mult de 1 p.p.b. aluminiu);
- Soluție standard de aluminiu - 0,1758 g $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ se dizolvă în apă distilată, se adaugă 1 ml de H_2SO_4 1:1 într-un flacon de 1000 ml care se diluează la semn; soluția astfel preparată conține 10 μg Al/ml. Soluția standard se poate prepara din sîrmă de aluminiu de înaltă puritate sau din azotat de Al;
- Soluție de sulfat de chinină - 10 mg sulfat de chinină se dizolvă în 1000 ml H_2SO_4 0,1 M. Această soluție este foarte stabilă;

- Soluție de acid acetic 1:1 - se diluează un volum de acid acetic glacial cu un volum egal de apă distilată deionizată.

Modul de lucru. Intr-un flacon cotate de 100 ml se introduce proba de analizat care conține aluminiu, se adaugă 1 ml acid acetic 1:1 și 5 ml soluție morină, apoi se diluează la 100 ml cu apă deionizată. pH-ul optim de lucru este 3.

Soluția se lasă la temperatura camerei 20 minute și se citește fluorescența corespunzătoare la fluorimetru întrebunșind o sursă de excitare la 440 nm și un filtru de fluorescență la 525 nm. Citirile se pot efectua imediat dacă flaconul cotate se încălzește pe baie de apă 1/2 minut și apoi se răcește.

În mod similar se construiește curba de etalonare care conține între 1-5 p.p.b. Al^{3+} . Fluorimetrul se aduce la 100 cu cel mai concentrat standard și cu soluția de sulfat de chinină. Se măsoară citirile pentru fiecare standard. Se reprezintă grafic citirile față de concentrația Al în micrograme pe litru. Se obține concentrația necunoscută din această curbă.

20.3.2. Determinarea fluorimetrică a fluorurilor

Determinarea fluorimetrică a ionului F^- se bazează pe micșorarea intensității fluorescenței compusului Al^{3+} -morină. Este necesar ca din soluție să fie separați diverși ioni care pot reacționa cu ionul Al^{3+} .

Reactivi

- Soluție tampon - 94,5 g acid monocloracetic + 57,5 cm^3 acid acetic glacial + 40,5 g NaOH se dizolvă în 500 ml apă distilată;

- Soluție $KAl(SO_4)_2$ - 2,3744 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ se dizolvă la 1000 ml. 200 ml din această soluție se diluează la 1000 ml cu apă;
- Soluție Al-morină - se amestecă 2 volume soluție morină (0,25 g morină se dizolvă în 250 ml alcool) cu 48 volume alcool, 8 volume soluție tampon și 2 volume soluție $KAl(SO_4)_2$.

Modul de lucru. După separarea ionului F^- de ioni interferenți (de exemplu prin distilare) se aduce pH-ul soluție la 4. Din soluția de analizat (ce nu conține peste 20 $\mu g F^-/ml$) se iau 35 ml și se introduc într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 60 ml soluție Al-morină. Flaconul cotat se aduce la semn cu apă distilată, se omogenizează, iar după 20 minute se măsoară fluorescența soluției la 440 nm.

Determinarea se efectuează prân etalonare, construind în condiții similare o curbă de etalonare.

20.3.3. Determinarea fluorimetrică a aluminului cu oxină

Principiul metodei. Pentru determinarea fluorimetrică a aluminului se poate întrebuința oxina (HOX). Chelatul $Al(OX)_3$ se extrage cu cloroform. Se măsoară intensitatea fluorescenței extractului, care crește cu creșterea concentrației aluminului în extract. Metoda permite de a determina pînă la 0,004 $\mu g/ml$ aluminu. Ioni care interferează pot fi separați pe cationiți, deci se adaugă fluorură pentru mascarea aluminului. Demascarea aluminului se face întrebuințind o soluție tampon amoniac-acetat. Oxinatul de aluminu. se extrage în aceste condiții la pH=5,7. Determinarea nu este împiedicată de prezența următoarelor metale într-un exces de 20 ori: Fe(III), Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Bi, Tl, Mo și V. In și Ga deranjează determinarea.

Aparatură și reactivi

- a) Fluorimetru sau spectrofotometru "Spekol" cu dispozitiv F.K pentru măsurători de fluorescență;
- b) Soluție oxină 0,2% în cloroform
- c) Soluție standard fluoresceină: 0,2 mg fluoresceină în 150 ml apă,

d) cloroform.

Metodica determinării. 40 ml soluție de analizat care conține $> 0,01 \mu\text{g Al}$ în acid sulfuric diluat, se tratează cu 10 ml soluție oxină lent în aprox. 2 minute și apoi se adaugă soluție de amoniac pentru a se atinge pH-ul 8-11. Fazele se agită energic 30 sec., se separă cloroformul, apoi faza apoasă se spală de 2 ori cu cloroform în părți de câte 4 ml. Extractele se reunesc, se adaugă cloroform până la 20 ml și se adaugă 1 g Na_2SO_4 anhidru.

Pentru reducerea absorbanței în domeniul UV al spectrului înaintea măsurătorii fluorescenței o cotă parte a soluției se diluează într-un flacon cotate de 4 ori. Fluorescența se măsoară la 525 nm față de o soluție standard de referință; pentru excitație se întrebuintează o lungime de undă emisă la 440 nm.

Oxinații altor elemente care se extrag la pH 8-11 sting fluorescența oxinatului de alumina și deranjează determinarea. Pentru a îndepărta total influența lor este necesar de a fi în cantitate de 20 ori mai mici față de aluminiu în extract.

Următoarele elemente, prezente în cantitate până la 50 μg nu deranjează determinarea: Ag, Bi, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Fe, Hg, Mn, Mg, Mo, Ni, Pb, Sn, Th, Tl, U și V. Be, Cd și Zn interferă.

21. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ - IR

21.1 Generalități.

În toate sistemele în care atomii sînt uniți prin covalențe (radicali, ioni poliatomici, molecule) există mișcări caracteristice de: rotație în jurul unor axe, vibrație în jurul unor puncte de echilibru. Aceasta înseamnă că, moleculele, la absorbția sau emisia de energie, posedă diverse stări energetice proprii: de rotație, de vibrație, electronice etc. Energia totală a moleculei se poate scrie aditiv:

$$E_T = E_{tr} + E_r + E_v + E_e + E_{o.n} + E_d \quad \text{unde:}$$

E_{tr} = energia de translație;

E_r = energia de rotație;

E_v = energia de vibrație;

E_e = energia electronică;

$E_{o.n}$ = energia de orientare nucleară;

E_d = energia de alte tipuri.

Absorbția energiei corespunzătoare dă naștere tranzițiilor radiative. Cele mai importante tipuri sînt:

- tranzițiile de rotație care dau spectre în domeniul microundelor, domeniu foarte sărac în energie, ele fiind excitate chiar la temperatura obișnuită;
- tranzițiile de vibrație dau spectre în domeniul infraroșu (IR) și necesită energii de excitare de ordinul Kcal/mol; ele sînt întotdeauna însoțite și de tranziții de rotație, de aceea se mai numește și spectru de rotație-

vibrație;

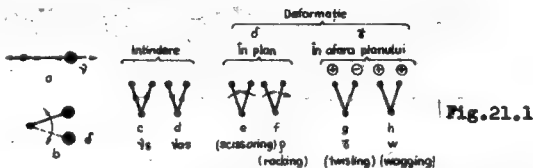
- tranzițiile electronice (între orbitalii moleculari) ale electronilor legăturilor covalente, necesită cele mai mari energii. Ele dau spectre situate în domeniul ultraviolet (UV) și vizibil, fiind totdeauna însoțite de tranzițiile de rotație și vibrație.

Spectrometria în infraroșu (IR)

Spre deosebire de atomi, la care excitarea și revenirea în starea fundamentală sînt procese perfect reversibile, în cazul moleculelor, datorită fragilității legăturilor, excitarea din exterior poate provoca disocierea unor legături sau, chiar, a moleculei în întregime. Spectrul molecular apare la o valoare a energiei strict determinată de relația lui Planck $\Delta E = h\nu$.

Moleculele diatomice au posibilitatea să execute vibrații în care atomii se apropie și se depărtează unul de celălalt periodic, oscilînd în jurul punctului comun de echilibru. Acestea sînt mișcările denumite vibrații de întindere sau de valență (notate cu $\tilde{\nu}$), deoarece au loc în lungul legăturii de valență. În moleculele triatomice, de tipul AB_2 (SO_2 , CO_2 , NH_2 , NO_2 etc), vibrațiile de întindere pot fi simetrice ($\tilde{\nu}_{sim}$) sau antisimetrice ($\tilde{\nu}_{as}$). În afara vibrațiilor de întindere, în moleculă se produc mișcări cu modificarea unghiului de valență, așa-numitele vibrații de deformare. În moleculele triatomice acestea pot fi în plan (δ): de tip forfecare, balansare, sau în afara planului (χ) de tip răsucire, clătinare. Energia necesară modificării amplitudinii unei vibrații de întindere este mai mare decît cea necesară modificării amplitudinii unei vibrații de deformare, de aceea, ultimele vor apare la numere de undă mai mici în spectrul IR.

In fig.21.1 sînt date modele ale acestor vibrații:



Energia de vibrație a legăturii se calculează după re-

lația:

$$E_{\text{vibr}} = h \cdot \nu (v + 1/2) - \frac{h^2 \nu^2}{4D} (v + 1/2)^2 \text{ unde:}$$

h = constanta lui Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg/sec)

ν = frecvența proprie de vibrație a legăturii

v = numărul cuantic de vibrație (0,1,2 etc)

D = energia de disociere a legăturii.

Din relație rezultă că moleculele nu poate absorbi decît anumite energii cuantificate, dînd naștere în spectrul IR unor maxime de absorbție. Ele apar în spectru sub formă de benzi (și nu ca linii), deoarece tranzițiile de vibrație sînt însoțite totdeauna și de tranziții de rotație, ceea ce conferă aspectul deosebit de complex al spectrelor de absorbție, în comparație cu cele de emisie. Frecvența unei benzi de absorbție în spectrul IR se poate calcula cu ajutorul relației lui Huck:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ unde:}$$

$\bar{\nu}$ = numărul de undă. Această mărime este egală cu inversul lungimii de undă (în cm) și se exprimă în cm^{-1} ;

k = constanta de forță (sau de tărie a legăturii) care se exprimă în dyn/cm;

m_1, m_2 = masele absolute ale atomilor care interacționează, exprimate în Kg;

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{masa redusă};$$

c = viteza luminii în $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (pentru a obține $\bar{\nu}$ în cm^{-1}).

Lungimea de undă (λ) și numărul de undă ($\bar{\nu}$) sînt legate între ele prin relația:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} 10^4$$

Deoarece fiecare sistem în vibrație, absoarbe la o anumită lungime de undă (sau frecvență), rezultă că fiecare maxim spectral (pic) corespunde unei vibrații, specifice unei anumite legături din moleculă. Apariția acestor maxime de absorbție este limitată de regulă de selecție fundamentate mecanico-cuantic - care arată că apariția lor se datorează unor legături sau molecule care, în cursul unei vibrații, generează un dipol temporar care pulsează cu frecvența vibrației fundamentale. Vibrații normale sau fundamentale sînt acele vibrații pe care o moleculă, în ansamblul ei, le execută păstrînd fix centrul său de gravitație.

În moleculele diatomice aceasta este posibil numai pentru moleculele dipolare; cele nepolare nu dau spectre în IR. În cazul moleculelor poliatomice nu se mai pune condiția polarității.

Poziția benzilor spectrale (maximum de absorbție, în spectrul IR ca lungime de undă (λ) sau număr de undă ($\bar{\nu}$)) depinde de mai mulți factori: constanta de forță (K), masa redusă (μ), factori intra- și intermoleculari.

Domeniile regiunii spectrale IR

Interpretarea spectrelor urmărește întreg domeniul IR

care se compune din trei domenii:

1) IR apropiat ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Toste benzile din acest domeniu se datoresc vibrațiilor grupărilor care conțin hidrogen: - CH, - OH, - NH; Benzile sînt slabe. Solvenți ca: apa, alcoolii, hidrocarburile etc. nu se pot utiliza; cele mai bune rezultate le dă utilizarea CCl_4 . În acest domeniu se studiază structura moleculară (legătura de hidrogen, izomeria ceto-enolică), echilibre de hidroliză și se pot face unele aproximări cantitative.

2) IR mediu ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$) este deosebit de valoros în scopuri analitice și studii de structură. Majoritatea substanțelor sînt investigate în acest domeniu. La rîndul lui, acest domeniu se împarte în două subdomenii:

- zona din jurul valorii 1350 cm^{-1} unde apar cele mai importante vibrații de întindere pentru majoritatea compuşilor chimici;

- zona de sub 1350 cm^{-1} , unde apar, de asemenea, vibrații de întindere.

Atribuirea benzilor în acest domeniu este deosebit de dificilă datorită suprapunerii a numeroase vibrații de întindere și deformare .

3) IR îndepărtat ($650 - 100 \text{ cm}^{-1}$). Este un domeniu greu de investigat datorită: energiei scăzute a radiației, difuziei și absorbției atmosferice. Benzile de absorbție care apar în acest domeniu se datoresc vibrațiilor de întindere ale unor legături între atomi grei: S-S, C-Br, S-M etc. Domeniul se utilizează în analiza funcțională a grupelor, în analiza calitativă, în aproximări cantitative. Datorită formării legăturilor între atomi grei într-o moleculă, spectrul modificat

al moleculei este foarte sensibil în acest domeniu. De aceea se pot studia unii complecși cu metalele, izomerii și chiar proprietățile termodinamice ale moleculelor.

Spectrul moleculelor poliatomice. Frecvențe de grup caracteristice

Spre deosebire de moleculele di- și triatomice, moleculele poliatomice dau spectre complicate datorită numeroaselor posibilități de vibrație și rotație ale atomilor sau grupelor de atomi din molecule. vibrații de întindere simetrică sau antisimetrică, vibrații de deformare în plan sau în afara planului. Interpretarea acestor spectre se poate face numai dacă admitem că molecula este formată din mai mulți oscilatori diatomici, în care atomii sînt legați covalent. Molecula, în ansamblul ei, nu trebuie să posede un moment electric permanent pentru a absorbi în IR, în schimb, legăturile dintre atomi trebuie să fie polare. Moleculele mari au un număr crescut de vibrații normale. Situația însă se simplifică deoarece, anumite legături, mai ales cele ale unor grupări funcționale (alcooli, fenoli, aldehide, cetone, amine etc.) prezintă benzi caracteristice, intense și la frecvențe bine determinate, puțin influențate de prezența altor legături din moleculă. Ele pot fi ușor atribuite grupelor respective de atomi și poartă denumirea de frecvențe de grup. Deoarece nici o grupă funcțională nu este centrosimetrică, toate dau benzi spectrale în IR. Aceste frecvențe de grup sînt specifice deoarece grupele funcționale posedă, în majoritate, două tipuri de legături:

a) între doi atomi cu mase foarte diferite de tipul Y-H (unde Y = O, N, S, C etc.). Frecvențele vibrației de întindere ν_{Y-H} vor fi situate în zona 3000-3500 cm^{-1} a spectrului IR, deoarece masele reduse sînt în toate cazurile (vezi relația 3)

aproape de masa hidrogenului.

În cazul legăturilor de tip C-Y (unde $m_C \ll m_Y$) care au masa redusă apropiată ca valoare de masa carbonului, vor avea frecvența vibrației de grup (relația 3) diferită de cea a legăturii C-C sau C-H, din scheletul moleculei;

b) legăturile duble și triple au constantele de forță aproximativ duble și triple față de cea simplă; rezultă, conform relației 3, că frecvența lor va fi în alte domenii spectrale, diferite, față de cele ale legăturii simple. Observarea grupelor separate de frecvențe este posibilă doar când o mare parte a energiei este localizată, în mișcare, pe un număr mic de atomi. De aceea, noțiunea de frecvență de grup este acceptată numai când ea este ultima interacțiune dintre vibrația moleculei și cea a grupului de atomi studiat.

Factori care influențează frecvențele de grup

Două categorii de factori influențează frecvențele caracteristice ale grupelor funcționale.

1. Factori interni (intramoleculari): ei pot fi sesizați dacă se lucrează în solvenți nepolari:

- efectul de masă: schimbările în distribuția masei într-o anumită parte a moleculei, modifică atât forma cât și modul de vibrație. Un exemplu îl constituie utilizarea produșilor deuterati în locul celor cu hidrogen, fapt care modifică remarcabil masa redusă a legăturii, deci și frecvența de vibrație a acesteia (relația 3). Acest efect poate fi utilizat în studiul complexilor metalici, a izomerilor de rotație etc. ;

- efecte electrice. Schimbările în distribuția electro- nilor care afectează legătura și constanta ei de forță (efec-

te inductive și mezomere) modifică frecvența de vibrație, caracteristică grupului atomic respectiv. Conjugarea grupelor nesaturate afectează benzile caracteristice (crește intensitatea și scade frecvența), prin posibilitatea apariției unor forme mezomere;

- legătura de hidrogen intramoleculară, care duce la asocieri independente de concentrația probei, modifică mult frecvența (scade) unor benzi de absorbție. Ea schimbă, de asemenea, intensitatea benzilor. Mărimea schimbărilor de frecvență depinde de tăria legăturii de hidrogen și poate fi corelată cu distanța între grupările implicate în asociere;

- efectul de cuplare vibrațională. Dacă între doi atomi cu o diferență de masă mare există o legătură, restul moleculei nu o influențează prea mult. În cazul în care, pe toată molecula masele și constantele de forță sunt aproximativ egale, nu se poate vorbi de frecvență de grup. Se ia ca exemplu o moleculă ipotetică triatomică A-B-C cu atom comun B când cei trei atomi sunt similari iar constantele de forță ale legăturilor A-B și B-C sunt apropiate, Nu li se pot atribui frecvențe de grup. Gradul de cuplare între grupe este factorul care permite atribuirea vibrațiilor (respectiv benzilor de absorbție). Existența atomului comun determină o rezonanță între ambele legături și, implicit, o cuplare puternică în moleculă. Frecvențele vibrațiilor cuplate se distribuie în jurul valorii frecvenței unei singure grupări, cum este cazul în moleculele de SC_2 , CO_2 , H_2O etc. Dacă în moleculă sunt prezente două grupe identice în poziții alăturate sau separate între ele printr-un alt atom se poate produce, de asemenea, o cuplare. În concluzie, cuplarea apare într-o moleculă care posedă vibrații

de aceeași simetrie.

2. Factori externi (intermoleculari)

Tehnicile de lucru în determinările IR (soluție, film lichid, probe solide, fază gazoasă) produc variații remarcabile ale poziției benzilor spectrale. Măsurători corecte ale frecvențelor se pot realiza folosind soluții de probă în solvenți nepolari.

- interacțiunile solvent-probă - sînt importante în stabilirea corectă a benzilor spectrale. Ele se manifestă, de obicei, prin asocieri moleculare (de alt tip decît legătura de hidrogen, care va fi prezentată ca un factor aparte), manifeste în spectrul IR. Asocierea moleculară, la rîndul ei, este puternic influențată de concentrația și temperatura soluției ca și de polaritatea solventului;

- legătura de hidrogen este o formă de asociere moleculară care modifică în mare măsură frecvența grupului atomic participant la legătură și intensitatea benzilor. Frecvența grupurilor implicate în această asociere depinde de tăria legăturii: cînd valoarea frecvenței de întindere scade, datorită legăturii de hidrogen, crește valoarea frecvențelor de deformare;

- efectele electrice, ca factor extern, sînt datorate electronegativității unor atomi din moleculă (uneori aceste efecte includ și rezonanța);

- natura solventului poate influența unele echilibre (de exemplu tautomeria) care pot fi studiate cu ajutorul spectroscopiei în IR.

Intensitatea benzilor spectrale IR poate fi apreciată calitativ, după valoarea absorbției:

- benzi slabe (s) cu absorbția (A) între 0-25%;

- benzi medii (m) cu absorbția între 25-50%;
- benzi intense (i) cu absorbția între 50-75%;
- benzi foarte intense (fi) cu absorbția între 75-100%.

Ele sînt dependente de concentrație și grosimea stratului.

În cazul aproximărilor cantitative, intensitatea benzilor spectrale se determină după legea lui Lambert-Beer:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{unde:}$$

I_0, I = intensitățile fluxului luminos incident și transmis;

ϵ = coeficientul molar de absorbție care caracterizează compusul analizat (cînd concentrația se exprimă în moli/l);

l = grosimea cuvei în cm;

c = concentrația soluției în moli/l.

Pentru evaluarea intensității benzilor se calculează valoarea lui ϵ .

21.2. Aparatura

Spectrele de absorbție în IR se trasează cu ajutorul spectrometrului cu dublu fascicul fig.21.2 compus din:

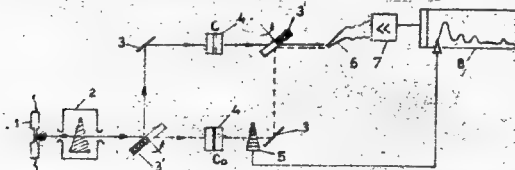


Fig.21.2

1 - sursa de radiație: un baston de silită (CSi) numit sursă Global sau lampă Wernst cu filament care conține oxizi de toriu.

sirconiu și ceriu. Temperatura de lucru atinge $1000 - 1800^{\circ}\text{C}$, iar radiațiile emise acoperă întreg domeniul IR;

2 - monocromatorul poate fi prismă sau rețea rară de difracție. Din radiația emisă de sursă este selectată o lungime de undă care variază în timp. Prismele sînt din materiale transparente în IR: NaCl, LiF, KBr. Monocromatorul poate fi plasat în aparat înainte sau după cuva cu probă;

3-3' - sistemul de oglinzi (plane și rotative) care asigură obținerea a două fascicule IR identice (dublu fascicul) care străbat cuva cu proba și cea cu solvent;

4 - cuvele pentru probă și solvent sînt construite din materiale cu transparență și de grosime identice care asigură sesizarea doar a absorbției datorată probei;

5 - dispozitivul de compensare (tip "pieptene") care asigură echilibrarea celor două fascicule IR prin atenuarea fluxului de radiații care au străbătut solventul. Dispozitivul este cuplat cu înregistratorul;

6 - receptorul (detectorul) de radiații este un termocuplu (termorezistență) sensibil la radiațiile IR, pe care, după ce au trecut prin cuve, le transformă în curent electric (mV);

7 - amplificatorul este un sistem electronic cu rolul de a transforma semnalul primit de la receptor într-unul capabil să acționeze înregistratorul;

8 - înregistratorul este un dispozitiv mecanic de trasare a spectrelor cu cerneală specială pe o hîrtie cu diviziuni specifice.

21.3. Studiul substanțelor prin spectrometrie IR.

Studiul complet al unei probe prin spectrometrie IR (atunci cînd este posibil) se realizează atît în fază gazoasă, cît și în fază solidă și lichidă.

- în fază gazoasă, proba se introduce în cuve speciale cu pereții din NaCl;

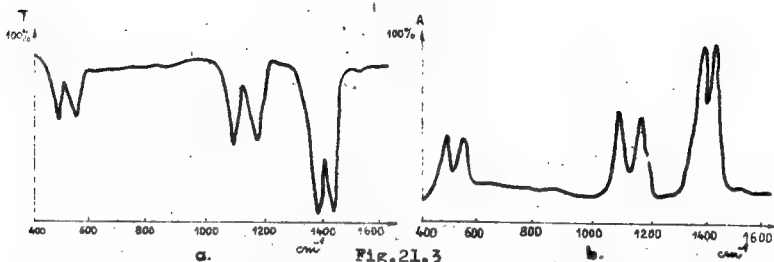
- în fază lichidă, se utilizează două tehnici: în soluție sau film lichid.

Probele substanțelor solide sau lichide se dizolvă în solvenți corespunzători (sau în solvenți complementari care acoperă tot domeniul IR), utilizînd 0,5 - 5 mg probă pentru a asigura o concentrație de 1-5%.

Substanțele lichide pot fi uneori aplicate direct în cuve speciale sub formă de straturi subțiri (filme de 0,01-0,1 mm), fără a mai fi transformate în soluții;

- în fază solidă pot fi pregătite substanțele solide (solubile sau insolubile) sub formă de pastile de KBr. Bromura de potasiu anhidră (200 mg) se mojarază cu 1 mg de probă, se introduce într-un vibrator electromagnetic pentru omogenizare și se presează sub forma unei pastile subțiri, aproape transparente. Pentru compensare se utilizează o pastilă identică din KBr fără probă. Tot în fază solidă se poate folosi o suspensie a substanței solide într-o hidrocarbură parafinică (numită nujol); pasta uleioasă obținută este introdusă între două plăci de NaCl.

Spectrul IR obținut după înregistrarea radiației transmise (neabsorbită de probă) are următoarele coordonate (fig. 21.3)



abscise este divizată liniar în mod frecvent în numere de undă $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] și foarte rar în lungimi de undă λ [μm]. Ordonata este divizată liniar în raport cu transmisia procentuală (T %) și, mai rar, cu absorbția procentuală (A %). Relațiile care dau aceste mărimi sînt:

$$T \% = \frac{I}{I_0} \cdot 100 ; \quad A \% = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100$$

După cum se vede din fig. 21.3, notat cu a este spectrul SO_2 în care transmisia de 100% este la partea superioară iar benzile sînt dispuse cu virful în jos. În multe lucrări însă, spectrele IR sînt trasate invers, deci rătite cu 180° .

21.3.1 Metodologia de interpretare a spectrelor IR

Datorită caracterului aproape individual al spectrelor IR (pot fi asemănată cu constantele fizice ale unor substanțe) ele sînt larg utilizate în analiza calitativă pentru identificarea substanțelor și controlul purității unor produși. Pot fi utilizate, de asemenea, în determinări de structură și în analiza cantitativă (controlul producției, studii cinetice).

Metodologia de interpretare a spectrelor IR este în general bazată pe compararea spectrelor substanței investigate cu spectrul ei etalon trecut în cataloage speciale și atribui-

rea benzilor din spectru, unor anumite frecvențe de grup. La citirea spectrului IR înregistrat nu este neapărat necesar să se identifice toate benzile (pic-urile) și să se stabilească apartenența lor. Este suficient să se delimiteze câteva benzi esențiale, care corespund principalelor grupări funcționale care caracterizează compusul. (De exemplu frecvența grupărilor funcționale alcool, cetonă, amină etc.). De asemenea, trebuie să se țină seama și de anumite particularități structurale: izomerie sterică, legături duble conjugate, legături de hidrogen etc. De obicei, se aleg grupările funcționale ale căror frecvențe nu variază foarte mult nici ca poziție în spectru, nici ca intensitate.

Identificarea substanțelor se bazează pe identitatea spectrelor. Fiecărei substanțe pure îi este caracteristic și invariabil propriul spectru. Pentru a stabili identitatea a doi compuși se procedează în felul următor:

- se utilizează concentrații egale de substanțe pure și se compară spectrele. De dorit este executarea spectrelor în două faze diferite;

- se trasează spectrele compuşilor la concentrații mari pentru a pune în evidență benzile slabe;

- se identifică principalele benzi ale fiecărui compus (se stabilește numărul de undă) și apoi se compară între ele.

Metoda este utilă în multe cazuri pentru identificarea racemaților și enantiomerilor (dau spectre diferite în fază solidă), a polimerilor etc.

Exemple de interpretare a unui spectru:

1) metil-etil-cetona: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (fig.21.4)

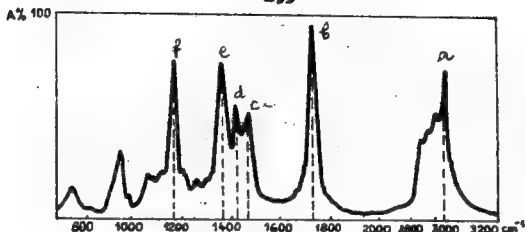


Fig.21.4

Se stabilesc principalele maxime de absorbție din spectru; ele apar la $\bar{\nu}$: 2990 cm^{-1} (a), 1720 cm^{-1} (b), 1475 cm^{-1} (c), 1420 cm^{-1} (d), 1370 cm^{-1} (e) și 1170 cm^{-1} (f). Dacă se caută aceste valori în tabele la principalele grupe de atomi (respectiv legături) ale metil-etil-cetonei, adică: $\text{C}=\text{O}$; CH_2 ; $-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_3$ nelegată de grupa $-\text{C}=\text{O}$; $-\text{CH}_3$ și $-\text{CH}_2$ legate direct de gruparea cetonă, concluzia este următoarea:

- a) reprezintă banda vibrațiilor de întindere ale grupelor $-\text{CH}_2$ și CH_3 ;
- b) vibrații de întindere a grupării $-\text{C}=\text{O}$;
- c) vibrații de deformare antisimetrică a grupei $-\text{CH}_3$ nelegată la $-\text{C}=\text{O}$;
- d) vibrații de deformare a grupelor CH_3 și CH_2 legate direct de $-\text{C}=\text{O}$;
- e) vibrații de deformare a grupei $-\text{CH}_3$;
- f) vibrații a grupei $-\text{C}=\text{O}$.

2) Structura atribuită compusului 2 N- α -Br-fenil-tiocarbamoil- β -ciclohexandiona 1,3 corespunde formulei generale din

fig.21.5. Ținând cont de existența a doi atomi de hidrogen labili



Fig.21.5

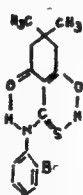


Fig.21.6

în moleculă, pot exista mai multe forme tautomere, toate închizând cicluri prin legături de hidrogen. Cea mai posibilă structură este dată în fig.21.6, iar spectrul IR este redat în fig. 21.7

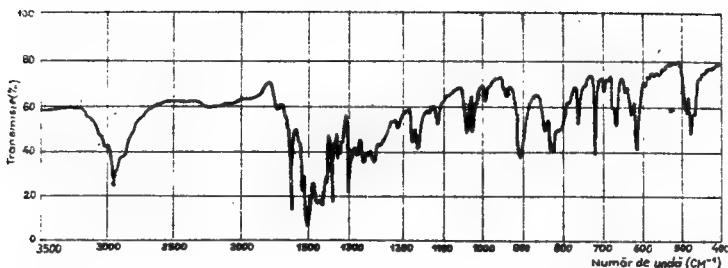


Fig.21.7

Molecula prezintă cinci benzi caracteristice:

- 1750-1740 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii $\text{C} = \text{O}$ (ceto);
- 1620-1600 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii $\text{C} = \text{O}$ (enol) asociat prin legături de hidrogen intermoleculare;
- 1600-1540 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii $\text{C} = \text{C}$ din vecinătatea grupării enolice;
- 1613-1471 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii $\text{N} - \text{C} = \text{S}$;
- 1280-1150 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii $\text{C} = \text{S}$.

Pentru ultimele două valori $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ este puternic afectat de legătura de hidrogen intramoleculară. Atribuirea acestor benzi confirmă existența tautomeriei ceto-enolice în moleculă; tautomeria tion-tiolică nu se confirmă, deoarece în spectru nu apare banda caracteristică $\nu_{\text{S}-\text{H}}$ în jurul valorii de 2500 cm^{-1} .

21.3.2 Determinarea purității produselor

Analiza se execută trasând spectrul compusului de analizat și comparându-l cu spectrul său în stare pură (din catalogul de spectre). Prezența impurităților determină apariția unor benzi suplimentare în spectru (față de etalon) și, de asemenea, schimbă spectrul benzilor caracteristice compusului

(poate doar să le deplaseze de la $\bar{\nu}$ caracteristic).

Se purifică de mai multe ori produsul, de fiecare dată trasându-se spectrul IR pînă cînd apare doar spectrul substanței pure, identic cu cel din catalog. Datorită cantităților mici de substanță luate în analiza spectrală IR, metoda poate fi utilizată la determinarea purității unor medicamente, vitamine etc.

În industrie este un procedeu frecvent pentru controlul producției: impuritățile pot fi produși secundari de reacție sau chiar reactanți neconsumați. Tot cu ajutorul spectrelor IR se poate stabili cu o bună aproximație randamentul optimal și cel maximal pentru un proces tehnologic.

22. SPECTROMETRIA DE REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ (^1H - RMN și ^{13}C - RMN)

22.1. Generalități

Metoda rezonanței magnetice nucleare (ca și rezonanța electronică de spin - RES), prin informațiile pe care le oferă, a devenit cea mai completă pentru investigarea structurii, conformației și configurației combinațiilor organice. Ea înregistrează toate semnalele protonilor din moleculă (metoda s-a extins și asupra altor nuclizi ca ^{19}F , ^{17}O , ^{13}C , ^{31}P etc.), semnale ușor de interpretat, în raport cu cele deosebit de bogate din spectrele IR, sau cele foarte sărace din domeniul UV-VIZ.

Magnetismul nuclear. Rezonanța magnetică nucleară

Nucleele, ca și electronii, pot avea momente magnetice de spin (μ_N), rezultante ale compensării momentelor microparticulelor care le alcătuiesc. Protonul execută o mișcare de rotație în jurul axei sale, iar acestei mișcări îi este asociat un moment magnetic de spin. Pentru caracterizarea momentului magnetic nuclear a fost introdusă noțiunea de număr cuantic de spin nuclear (I_N), caracteristică esențială pentru metoda RMN, deoarece dacă $I_N = 0$ și $\mu_N = 0$ nucleul nu va interacționa cu un câmp magnetic. Numărul cuantic I_N poate avea valori diferite pentru nuclee diferite. Explicația o dau următoarele reguli:

a) când numărul atomic Z și numărul de masă A al unui nuclid sînt pare, atunci $I_N = 0$ ($\mu_N = 0$); din această

categorie fac parte 165 nuclizi stabili;

b) cînd A este par și Z impar atunci $I_N = 1, 2, 3 \dots$
(există numai 6 nuclizi stabili din această categorie);

c) cînd A este impar, indiferent de valoarea lui Z , numărul cuantic I_N va fi un multiplu de $1/2$, adică $3/2, 5/2$ etc. Din această categorie fac parte 110 nuclizi stabili.

De aici se poate vedea că nucleele izotopilor aceluiași element au comportări magnetice diferite. De exemplu ^1H are $I_N = 1/2$ iar ^2H are $I_N = 1$.

Momentul magnetic nuclear are ca unitate magnetonul nuclear (analog cu magnetonul Bohr-Procopiu pentru electron) și este dat de relația:

$$\mu_N = \frac{h \cdot e}{4\pi \cdot m_p \cdot c} \quad \text{unde:} \quad | \quad 22.1$$

h = constanta lui Planck;

e = sarcina elementară;

m_p = sarcina protonului;

c = viteza luminii;

μ_N = magneton nuclear.

În calculul valorii lui μ_N trebuie introdusă o corecție sub forma factorului giromagnetic nuclear (γ), datorită neconcordanței între valoarea teoretică și cea reală a lui μ_N . Factorul γ reprezintă raportul între valoarea reală și cea teoretică și momentul magnetic nuclear se va calcula după relația:

$$\mu_N = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \mu_N \quad | \quad 22.2$$

unde μ_N reprezintă unități de magneton.

Dacă asupra unui nucleu acționează un câmp magnetic exterior, care tinde să răsucescă dipolul magnetic, orientându-l pe direcția câmpului, atunci nucleul, corp în rotație, se va comporta ca un giroscop, adică axa lui va executa o mișcare de precesie (Larmor) de frecvență proporțională cu intensitatea H a câmpului. Vectorul momentului magnetic nuclear se orientează în raport cu direcția câmpului, orientarea fiind cuantificată, adică proiecția lui μ_N pe direcția câmpului capătă anumite valori. Momentul magnetic al nucleului poate lua $(2 I_N + 1)$ valori, dar deoarece nucleele întâlnite mai des în chimia organică ^{19}F , ^{17}O , ^{13}C , ^{31}P au $I_N = 1/2$, înseamnă că vor exista doar două orientări posibile (fig.22.1).

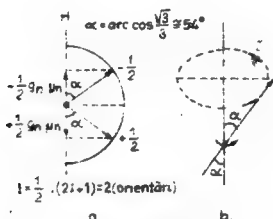


Fig.22.1

- una aproape în direcția câmpului H - orientare paralelă (fig.22.1.a)
- una aproape opusă direcției câmpului - orientare antiparalelă (fig.22.1.b)

Între aceste două orientări apare o diferență de energie ΔE :

$$\Delta E = \gamma \cdot H \cdot \mu_N = h \cdot \nu \quad (22.3)$$

care poate fi influențată din exterior prin modificarea intensității câmpului H .

Trecerea nucleului de pe nivelul energetic inferior (orientarea paralelă) pe cel superior (orientarea antiparalelă) se face absorbind o cantitate de radiație electromagnetică egală cu ΔE . Din relația 22.3 se poate scoate valoarea

lui ν (frecvența de rezonanță):

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma \cdot H \cdot \mu_n}{h} \quad (22.4)$$

Acest fenomen de tranziție stă la baza spectroscopiei RMN, fiind însoțit și de inversarea spinului nuclear în raport cu câmpul magnetic exterior H . Cu ajutorul relației fundamentale în RMN (4), care exprimă egalitatea diferenței de energie între stările nucleului (ΔE) cu cantitatea de energie radiantă absorbită ($h\nu$), se poate calcula mărimea lui ν pentru diferiți nuclizi.

Absorbția energiei radiante este asigurată prin tehnica de lucru: se menține frecvența sursei constantă și se variază intensitatea câmpului exterior H pînă cînd este "acordată" (ca în frecvențele radio) diferența între nivelele energetice, cu cuanta de energie radiantă utilizată, fapt care asigură condiția de rezonanță. În acest moment are loc absorbția tradusă prin apariția unui semnal cu maximul la acea valoare a câmpului care corespunde condiției de rezonanță între emițătorul și receptorul de energie (fig.22.2)

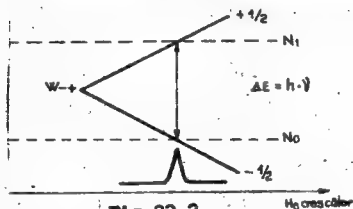


Fig.22.2

unde: N_1, N_0 = populația nivelurilor;
 $W \pm$ = probabilitatea tranzițiilor;
 $\pm 1/2$ = momente de spin nuclear.

Egalizarea populației se realizează prin absorbția de energie; revenirea la echilibrul inițial se realizează prin fenomene de relaxare neradiative. Cînd relaxarea se produce lent, semnalul RMN (absorbția de energie) dispare.

În spectroscopia RMN o importanță deosebită o au tehnicile de lucru:

- tehnica H-RMN (tehnica protonică) utilizează solvenți care nu conțin protoni;
- tehnica ^{13}C -RMN - utilizează solvenți anorganici ca apa, D_2O , H_2SO_4 sau solvenți organici deuterați.

22.2 . Spectrul RMN. Deplasarea chimică

Ca și în celelalte domenii ale spectroscopiei, reprezentarea grafică a semnalelor aparatului, poartă denumirea de spectru și reprezintă curba absorbției energiei radiante de către nucleele probei în funcție de cîmpul aplicat sau de frecvență.

Fiecare proton, în funcție de modul în care este legat în moleculă și de numărul și natura atomilor înconjurători, atinge condiția de rezonanță la altă valoare a cîmpului exterior, deci dă un semnal distinct de al celorlalți protoni (din această cauză și se consideră caracteristic pentru fiecare nucleu). Fenomenul se explică prin faptul că protonii nu sînt expuși direct acțiunii cîmpului exterior H , ci sînt înconjurați ca într-o rețea de orbitele electronilor de valență sau din straturile interioare. Toate aceste circuite electrice închise creează, sub acțiunea cîmpului exterior, la nivelul fiecărui proton, cite un mic cîmp magnetic local, diferit de la un proton la altul și care, de obicei, se scade din cel exterior. Aceasta reprezintă diamagnetismul la scară moleculară. Valoarea cîmpului efectiv (real), care acționează asupra unui proton, este dată de relația:

$$H_{\text{ef}} = H(1 - G) \quad (22.5)$$

H_{ef} = câmpul efectiv (real);

σ = constanta de ecranare.

Dacă se introduce proba în câmp magnetic exterior, condiția de rezonanță nu va fi atinsă decât când H_{ef} și nu H va atinge valoarea cerută pentru frecvența de lucru. Cu cât σ va fi mai mare (protonul mai ecranat), cu atât trebuie crescut H pentru ca H_{ef} să ajungă la valoarea cerută, deci cu atât semnalul protonilor va apare mai târziu, la valori mai ridicate ale câmpului (frecvență mai mică). Invers, protonii dezecra-nați (sau mai slab ecranați) vor da semnale la valori mai scăzute ale câmpului (respectiv frecvență mai mare).

Diferența între valorile câmpurilor magnetice de rezonanță sau a frecvențelor de rezonanță poartă denumirea de deplasare chimică (δ). În reprezentarea grafică, drept punct de referință (de zero) se ia semnalul tetrametilsilanului - $(CH_3)_4Si$ (TMS). În afară de unități δ (în ppm), mai rar, deplasarea chimică se mai exprimă și prin τ :

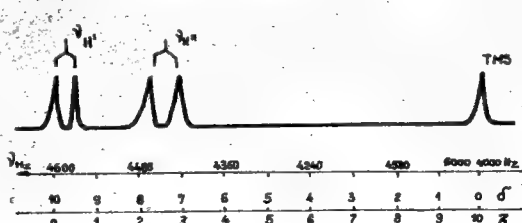
$$\delta = \frac{H_{etalon} - H_{nucleu}}{H_{etalon}} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{etalon} - \nu_{nucleu}}{\nu_{etalon}} \cdot 10^6$$

(10^6 - pentru a exprima δ în ppm)

$$\tau \text{ (ppm)} = 10 - \delta$$

Astfel δ și τ sunt mărimi adimensionale. Reprezentarea grafică este dată în fig.22.3

Fig.22.3



Pentru spectrele H - RMN valorile δ depășesc foarte rar valorile de 10 ppm, iar pentru cele ^{13}C -RMN ajung pînă la 200 ppm (precizie 0,02 ppm). De aici rezultă că precizia, selectivitatea și informarea sînt mai mari prin ^{13}C -RMN.

În cazul în care spectrul RMN nu este foarte clar, puterea de rezoluție poate fi crescută prin deplasarea cu solvenți, utilizarea reactivilor de deplasare chimică etc.

22.2.1 Intensitatea semnalelor în spectrul H-RMN

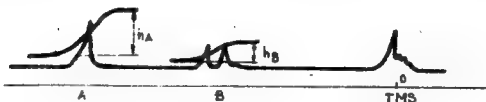
Intensitatea semnalului în spectroscopia H-RMN este caracterizată de suprafața mărginită de curba trasată; aparatul RMN poate trasa concomitent cu curba și integrala suprafeței acestuia. Caracteristic și aparține pentru metodă este că intensitatea semnalului unui proton este aceeași, indiferent care ar fi natura lui. Calculul numărului de nuclee care au generat semnalul este dat de relația:

$$\frac{h_A}{h_B} = \frac{\text{numărul de nuclee A}}{\text{numărul de nuclee B}}$$

unde:

h_A = înălțimea curbei integrale a semnalului protonului A ;

h_B = înălțimea curbei integrale a semnalului protonului B.



Interacțiuni ale nucleelor. Cuplaj spin-spin

Nucleele pot suferi două tipuri de interacțiuni:

- interacțiuni electrice (electron - nucleu) de tip quadripolar numai pentru nucleele cu $I \geq 1$, deoarece sarcina nucleului este elipsoidală și are moment de quadripol (care lipsește la cele cu $I = 1/2, 3/2$ etc.) sarcina sferică;

- interacțiuni nucleu - nucleu (dipolare) sau spin - spin.

Cuplajul spin - spin. În spectrele multor substanțe, cu structură chimică complicată, semnalele apar scindate în componente de structură fină, ceea ce denotă acțiunea unor factori perturbatori, capabili să producă divizarea nivelelor energetice (Zeeman nucleare) de tranziție. Interacțiunile care produc fenomenul de scindare au loc între protoni prin intermediul electronilor de legătură.

Se consideră o legătură covalentă A-B. Spinul nuclear al lui A interacționează cu electronul care, momentan, este localizat la A și îl obligă să se orienteze cu spinul antiparalel. Acest electron însă este cuplat, la rândul său, cu electronul pereche în legătura A-B. Prin intermediul acestuia spinul nuclear al lui B va fi și el orientat antiparalel, deci: $\uparrow A \uparrow B \downarrow$. Este vorba deci de o influențare a stării magnetice a unui nucleu prin acțiunea din aproape în aproape de la alt nucleu. Orientarea unui spin nuclear este dependentă de poziția celorlalte nuclee, care vor influența prin momentul lor magnetic de spin nuclear câmpul local la nivelul nucleelor în rezonanță.

Presupunem situația schematic:

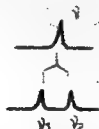


B = nucleu cu câmp magnetic diferit de zero;
 $I_B = 1/2$; h_B = stări de câmp.

Momentul magnetic nuclear va avea două orientări:

$\mu_H = +1/2$ și $\mu_H = -1/2$, primul paralel cu câmpul iar cel de al doilea antiparalel. Frecvența semnalelor:

$\nu_1 = \gamma(H + h_p) / 2\pi$ și $\nu_2 = \gamma(H - h_p) / 2\pi$. Cînd nu sînt cîmpuri în vecinătatea, A dă un semnal simplu: $\gamma = \gamma_H / 2\pi$; în cîmp acesta se scindează datorită apariției stărilor de cîmp care se adaugă sau se scad din cîmpul exterior, deci semnalul va arăta:



- va apare un dublet, un triplet etc.

În mod analog, semnalul protonului B va fi "scindat" în două semnale egale (scindare spin-spin), separate prin

aceeași frecvență (sau diferență de cîmp) ca și semnalele protonului A. Diferența de frecvență în Hz (măsurată direct pe spectru) se numește constantă de cuplaj notată cu J. Ea este un efect al cîmpului intramolecular și nu depinde de cîmpul exterior (deci de frecvența aparatului):

- cînd diferența de frecvență dintre semnalele protonilor are valori $\Delta\nu \gg 10J$, spectrele poartă denumirea de spectre de ordinul întâi;

- cînd $\Delta\nu < 10J$ se obțin spectre de ordinul doi, mult mai greu de interpretat.

Spectrele de ordinul întâi se interpretează ținînd seama de următoarele reguli:

- protonii echivalenți chimic și magnetic nu se cuplează între ei; protonii echivalenți chimic sînt molecule care se pot schimba între ei printr-o operație de simetrie (rotație, reflexie). Ei au aceeași valoare δ (ppm); moleculele echivalenți

valente magnetic prezintă o interacțiune de cuplaj egală cu celelalte nuclee din sistem și aceeași deplasare chimică;

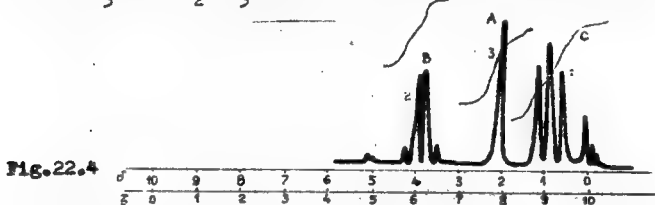
- prin ^{inter}acțiunea unui proton A (sau grup de protoni echivalenți) cu x protoni cu constante de cuplaj diferite, în spectru vor apărea două semnale distincte, egale ca intensitate și la distanțe diferite;

- la interacțiunea protonului A (sau grup de protoni echivalenți) cu x protoni cu aceleași constante de cuplaj, semnalele se vor suprapune (fiind la aceeași distanță), deci vor apărea mai puține linii. Numărul liniilor spectrale este $(n + 1)$ iar intensitățile semnalelor vor fi date, în ordine, de coeficienții binomului lui Newton $(a + 1)^n$ unde, de exemplu, dacă $n = 3$ - $(a+1)^3 = 1a^3 + 3a^2 + 3a + 1$, deci raportul intensităților este 1 : 3 : 3 : 1.

În tabel se dau pentru câteva valori ale lui n, raportul intensităților (coeficienților):

n = 1 ;	raportul intensităților	1 : 1
n = 2 ;	" "	1 : 3 : 1
n = 3 ;	" "	1 : 3 : 3 : 1
n = 4 ;	" "	1 : 4 : 6 : 4 : 1

Pentru exemplificare se ia din spectrul acetatului de etil ($\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$) fig.22.4 fragmentul de moleculă



$\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. Sub influența reciprocă a protonilor în fiecare dintre nuclee se induce un câmp magnetic local (H_{loc}). Când

protonii acționează prin intermediul electronilor de legătură, cei doi protoni ai metilenului își combină poziția în trei feluri:

- ambii spini paraleli cu câmpul H ;
- ambii spini antiparaleli cu câmpul H ;
- un spin paralel și altul antiparalel cu H .

Se observă că ultima stare este de două ori mai probabilă decât celelalte, deoarece se pot face două combinații cu această stare. Ca rezultat, pentru $-CH_2$ apare un singur semnal, un triplet deoarece în starea 1 (fig. 22.4.c) protonii metilenului vecin provoacă o creștere a câmpului local, deci rezonanța se atinge mai repede; în starea 2 rezultanta spinilor nucleari micșorează intensitatea câmpului local, deci condiția de rezonanță este atinsă la un câmp mai mare; în starea 3 contribuția spinilor se anulează reciproc și apare, la poziții neperturbate un semnal de două ori mai intens decât cele anterioare (dispuse lateral lui). Cele două grupe metil (A și C) se deosebesc prin amplasarea în moleculă: A, neavînd protoni în vecinătate, rămîne nescindat, pe cînd C este scindat de vecinătatea metilenului. Scindarea într-un cvadruplet a metilului de la $\delta = 4,1$ ppm se explică analog cu scindarea metilenului, prin vecinătatea unei grupe protonice. Raportul intensității semnalelor respectă regula coeficienților binomului $(a+1)^n$:

- pentru metilen (C) raportul este 1 : 3 : 1;
- pentru metil (B) raportul este 1 : 3 : 3 : 1.

Tipuri de cuplaj spin-spin

În principal există trei tipuri de interacțiune (cuplaj) spin-spin:

- interacțiuni geminale (cuplaj) între protonii ata-

sați aceluiași atom de carbon - de exemplu în $-CH_2-$. Ele depind de unghiul pe care-l fac legăturile C-H; constanta de cuplaj J_{gem} ;

- interacțiuni vicinale (cuplaj) se realizează între protonii de la atomii de carbon alăturați, ca în $-CH-CH-$. Acesta este principalul tip de interacțiune care produce scindările în spectrul RMN; pentru catenele saturate cu rotație liberă în jurul legăturilor C-C, $J_{vic} \cong 7-9$ Hz; constanta J_{vic} depinde de mărimea unghiului diedru al legăturilor H-C-C-H; când unghiul crește, cuplajul scade - în special pentru electronii π ; constanta de cuplaj J_{vic} însă crește odată cu scăderea lungimii legăturilor C-C;

- interacțiunile la distanță (cuplaj îndepărtat sau "long-range") sînt aproape totdeauna foarte slabe, deoarece se transmit din aproape în aproape și efectul se atenuează după cîteva legături (asemenea cu "stingerea" efectului inductiv de-a lungul unui lanț de atomi de carbon). Fac excepție sistemele de legături duble, triple și în W.

În general, interacțiunile spin-spin produc scindarea liniilor de rezonanță în același mod, indiferent de tipul lor: geminale, vicinale etc.

Spectrele de ordinul I (parametrii principali δ, J), pentru a fi ușor de interpretat, trebuie să îndeplinească două condiții:

- protonii unei grupe trebuie să interacționeze identic cu protonii celeilalte grupări, de exemplu $-CH_2-CH_2-$;

- diferența deplasării chimice δ (ppm) între cei doi protoni neechivalenți trebuie să fie de cel puțin 6 ori mai mare decît constanta de cuplaj J.

22.3. Aparatura utilizată în H-RMN

Schema aparatului este dată în fig.22.5 unde:

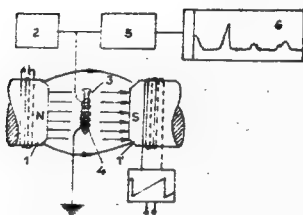


Fig.22.5

- 1, 1' = poli electro-
magnetului;
- 2 = generatorul de
radiofrecvență;
- 3 = proba;
- 4 = bobină de ra-
diofrecvență
- 5 = detector, am-
plificator
- 6 = înregistratorul.

Aparatele H-RMN lucrează la frecvențe de 60, 80, 90 sau 100 Hz; cîmpul de radiofrecvență produs de generator (2) cu frecvență constantă, o parte străbate proba (3) iar o parte ajunge la detector (5); curentul de intensitate crescătoare liniar produs de generatorul (2) determină creșterea intensității cîmpului H, pînă la valoarea de rezonanță cînd se produce inversarea spinilor nucleari, cu surplus de energie transformat în semnalul înregistrat de (6). Proba mai poate fi iradiată continuu (continuous wave CW/ pentru obținerea spectrelor ^{13}C -RMN, iar pentru a elimina interferența semnalului cu zgomotul de fond al aparatului se utilizează iradierea în pulsuri și prelucrarea datelor prin transformarea Fourier (PPT).

În spectroscopia ^{13}C -RMN se utilizează tehnica decuplării de spin heteronucleare datorită abundenței naturale a izotopului ^{12}C ($\approx 99\%$) față de ^{13}C ($\lambda 1\%$), ceea ce face greu observabile semnalele ultimului.

22.4 . Utilizări ale spectroscopiei ^1H -RMN și ^{13}C -RMN

Metoda poate fi considerată drept una din cele mai bune și complete căi de investigație a structurii substanțelor organice. Ea poate fi utilizată în determinări de structură, în stabilirea compoziției amestecurilor și în unele determinări limitate de structură a combinațiilor organice.

. Determinarea structurii compuşilor organici

Stabilirea structurii unor compuşii organici se poate realiza, după analiza elementară, utilizând datele furnizate de spectrele lor. Cea mai riguroasă modalitate este de a culege informații din serialul de spectre efectuate pe acești compuşii: IR; UV-VIZ; ^1H -RMN; ^{13}C -RMN, spectre de masă.

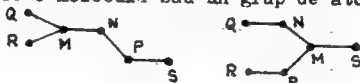
Rezolvarea matematică a problemei folosind datele celor cinci tipuri de spectre (sau numai a câtorva dintre ele) presupune parcurgerea unor etape:

- pe baza datelor spectrale se stabilesc atomii sau grupele de atomi;
- se stabilesc legăturile între grupele puse în evidență pe cale spectrală;
- se confruntă grupele determinate de spectre cu datele analizei elementare (sau ale spectrometriei de masă);
- se stabilesc grupele de atomi care lipsesc din informațiile spectrale (nuclee benzenice întregi sau substituite, grupe heteroaromatice, atomi de halogen etc.).
- se precizează tipurile de grupe de atomi: monovalente ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ -halogen etc.), divalente ($>\text{CH}_2$; $-\text{C}_6\text{H}_4-$ etc.), trivalente ($\rightarrow \text{N}$, $\rightarrow \text{CH}$), tetravalente ($-\text{C}-$).

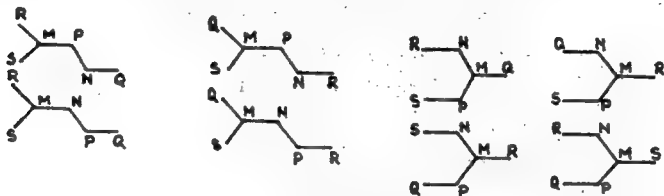
Teoria matematică a grafurilor precizează corespondența între aceste grupe enumerate anterior:

- monovalente - puncte de gradul I - de la care pleacă o linie;
- divalente - puncte de gradul II - de la care pleacă două linii;
- trivalente - puncte de gradul III - de la care pleacă trei linii;
- tetravalente - puncte de gradul IV - de la care pleacă patru linii.

Se construiesc apoi toate grafurile conexe (cu toate punctele legate) dar neetichetate. De exemplu se consideră punctele: M - gr.III, N și P - gr.II și Q,R,S - gr.I. În acest caz sînt numai două grafuri conexe (unui graf îi corespunde o moleculă sau un grup de atomi):



- se etichetează grafurile neizomorfe (neechivalente) cu grupe corespunzătoare de atomi. Din exemplul precedent rezultă 12 grafuri marcate și posibile, cum ar fi:



- în sfîrșit, se compară toate schemele anterioare de molecule cu toate informațiile deținute în legătură cu compusul studiat, se exclud structurile care, real, sînt imposibile și se decide care este structura posibilă.

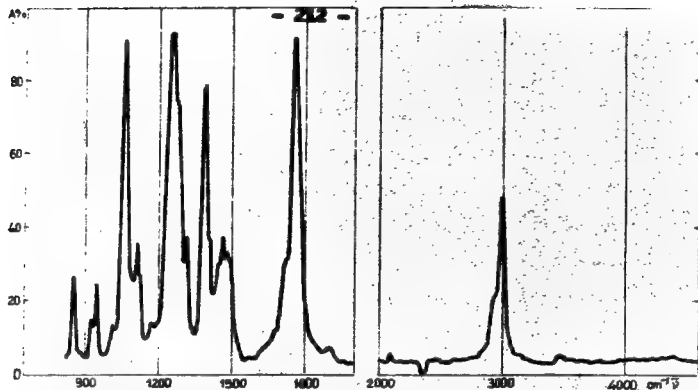
22.5 . Interpretarea unui spectru RMN

În descifrarea unui spectru nu se pot da reguli dar există etape de parcurs și anume: se stabilește numărul și natura semnalelor mai importante. De obicei se identifică semnalele grupărilor metil din regiunile cu $\delta = 8-10$ ppm și multipletii din zona $\delta = 1-3$ ppm datorăți protonilor legați de nucleele aromatice. Substanțele simple dau semnale în zona centrală a spectrului.

De exemplu, dacă semnalul unui metil este scindat în două semnale egale, aceasta se poate datora prezenței în vecinătate a unui proton metinic ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); atunci cu siguranță în regiunea mijlocie a spectrului va fi un quadruplet (1:3:3:1) cu integrala de trei ori mai mică decât cea a semnalului metilului. El corespunde unui singur proton cu semnal scindat de interacțiunea cu metilul. Pentru precizarea identificării făcute trebuie stabilit dacă distanța dintre liniile dubletului este egală cu cea dintre liniile quadrupletului. Numai în acest caz se confirmă structurile și scindările presupuse.

Mai dificil de interpretat sînt semnalele protonilor legați la heteroatomi, în special cei ai grupărilor $-\text{NH}$. În acest caz se utilizează tehnica schimbului izotopic.

Exemplu de stabilire a structurii unui compus organic, folosind datele culese prin spectroscopia în domeniile IR și H-RMN. În acest scop s-a ales acetatul de etil ($\text{CH}_3-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3$) care a mai fost discutat anterior (spectrul H-RMN și spectrul IR - fig.22.6



Din spectrul IR

Fig. 22.6

- bandă foarte intensă la 1765 cm^{-1} - grupă carbonică sau esterică;
- bandă intensă și largă la 1250 cm^{-1} - corespunzătoare $\text{C}-\text{O}$ din esterii.

Din spectrul H-RMN (vezi fig. 22.4)

- egalitatea constantelor de cuplaj confirmă că tripletul ($\delta = 1,1 - 1,2\text{ ppm}$) și quartetul ($\delta = 4,1\text{ ppm}$) se datoresc grupei etil (CH_2 legat la $-\text{CH}_3$ de la $\delta \approx 4,1\text{ ppm}$);
- metilul A apare ca singlet la $\delta = 2\text{ ppm}$.

Din datele spectrale se confirmă existența unei grupe $-\text{CH}_3$ și a grupei $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (suma maselor atomice = 44). Din spectrul IR se confirmă existența unei grupe CO (masa moleculară ar fi 72) sau CO_2 (masa moleculară 88). Din datele altor analize (elementară, spectrometrie de masă) se confirmă masa moleculară de 88. Deci fragmentele de moleculă sînt:

- CH_3 - punct de gr. I
- CH_2CH_3 - punct de gr. I
- COC - punct de gr. II.

Se construiesc toate grafurile marcate și se obțin doar două

posibilități:



Din spectrul H-RMN se observă că grupa $-\text{CH}_2$ apare la $\delta \approx 1,2$ ppm iar grupa $-\text{CH}_3$ nesuplată (singlet) la $\delta \approx 2$ ppm, deci compusul are o legătură $\text{O}-\text{CH}_2$ și una $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$, posibile doar în acetatul de etil.

Determinarea compoziției amestecurilor

Componentele unui amestec pot fi puse în evidență atunci când semnalele lor nu se suprapun în spectrul ^1H -RMN. Deoarece integralele curbelor permit aprecierea cantitativă a proporției protonilor (în diferite forme chimice) din amestec, etalonarea prin introducerea unei cantități cunoscute de substanță inertă poate permite calculul cantitativ. Dacă se atribuie două semnale componentelor unui amestec binar se calculează proporția relativă a celor două substanțe, măsurând înălțimile integralelor h_1 și h_2 și introducându-le în relația:

$$X \% = \frac{h_1 \cdot m_1 \cdot N_1}{h_2 \cdot m_2 \cdot N_1 + h_1 \cdot m_1 \cdot N_2} \cdot 100$$

unde:

m_1, m_2 = masele moleculare ale componentelor;

N_1, N_2 = numărul protonilor fiecărui component.

Aplicații în chimia anorganică

Pentru acest domeniu aplicațiile sînt puține: în controlul purității apei grele, la studiul combinațiilor anorganice care conțin ^{19}F și alți nuclizi posibil de supuși metodei RMN, la studiul cristalohidraților, ai unor complecși cu liganzi organici etc.

23. SPECTROMETRIA CU RAZE X

23.1. Generalități

Natura razelor X. Razele X descoperite de Röntgen în 1895, sînt radiații electromagnetice cu lungimile de undă cuprinse între 10^{-2} - 10^2 \AA și care au importante aplicații analitice, bazate pe emisia, absorbția sau difracția lor.

Radiațiile X se obțin în urma interacției unui flux de electroni de energie înaltă cu un material metallic ce constituie anodul (anticatod sau metal "țintă") într-un tub de sticlă vidat (10^{-6} - 10^{-7} mm Hg), (fig.23.1).

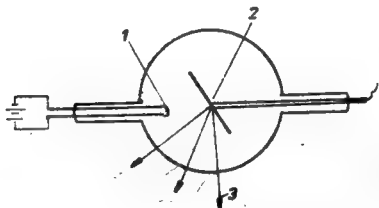


Figura 23.1.

Tub de raze X.

1- filamentul tubului

2- anticatodul

3- raze X

Electronii, emiși la catod de un filament de wolfram încălzit electric (30-40 A, 10-20 V), sînt accelerați prin aplicarea unei tensiuni înalte (40-100 KV) celor doi electrozi. Cea mai mare parte din energia electronilor accelerați se transformă în căldură care este preluată de sistemul de răcire a tubului.

În urma interacției fascicolului de electroni cu anticatodul se emit două tipuri de radiații:

a) radiații "de frinare" produse de electroni slab accelerați de o tensiune minimă V. Pierderea energiei acestor electroni făcîndu-se treptat, are loc o emisie continuă de radiații, forma spectrului fiind în general aceeași, indiferent de natura mate-

rialului anodic;

b) radiații caracteristice ale materialului anodic, produse de electronii accelerați la un potențial critic ($V_{crit} > V$) și care dau spectre de linii.

Dacă energia unui electron din flux ($E = eV$) este suficient de mare, el pătrunde profund într-un atom al metalului țintă anodic, determinând tranziția unui electron de pe straturile interioare (K, L, M) pe un nivel energetic superior. Astfel excitat, atomul își restabilește aproape imediat ocuparea straturilor interne prin tranziția unui electron de pe unul din straturile exterioare proprii. Diferența de energie ΔE dintre straturile implicate în tranziție se emite sub formă de cuante de radiații X caracteristice, de frecvență $\nu = \Delta E/h$ și $\lambda = hc/\Delta E$.

Radiațiile care apar în urma tranzițiilor de pe straturile energetice superioare pe stratul K formează seria K ($K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}$); în mod asemănător se formează și celelalte serii.

Deoarece numărul tranzițiilor electronice posibile implicând straturile interioare este mic, spectrele de raze X ale diferitor elemente sînt relativ simple, au liniile așezate asemănător, cu deosebirea că se deplasează spre frecvențe mai mari odată cu creșterea numărului de ordine al elementului. Deplasarea unei linii are loc conform legii lui Moseley:

$$\lambda = \frac{c}{(z - \sigma)^2},$$

unde: λ -lungimea de undă a radiației X caracteristice ($\lambda = c/\nu$); c -viteza luminii; σ -constantă de ecranare ce depinde de orbita electronică de pe care are loc emisia; z - numărul atomic.

Fluorescența de radiații X. Dacă se trimite un fascicol de radiații X de energie mare asupra unei probe se obține o emisie de radiații X caracteristice fiecărei specii atomice, care formează spectrul secundar de radiații X sau spectrul de fluorescență. Spre deosebire de spectrul primar de raze X (obținut prin bombardarea cu electroni), care este însoțit întotdeauna de spectrul continuu, spectrul de fluorescență (excitarea este produsă de un fascicol de radiații X) constă numai din linii caracteristice.

Spectrele K apar datorită transferului de electroni spre vacanțele K, sînt simple și în general constau din două dublete. Tranzițiile electronice și spectrul de emisie al cuprului pentru seria K sînt prezentate în fig.23.2.

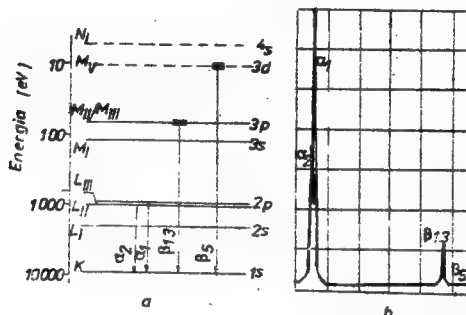


Figura 23.2. Tranzițiile și spectral cuprului, seria K.

Pentru seriile L, K spectrele sînt mai complexe datorită numărului mai mare de subnivele implicate în tranziție.

Absorbția radiațiilor X. La trecerea printr-un strat absorbant, intensitatea unui fascicul monocromatic de radiații X scade, fracțiunea transmisă prin probă fiind dată de ecuația:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\mu x}{\rho}}$$

unde: I_0 - intensitatea razelor X incidente; I - intensitatea radiațiilor X după trecerea prin probă (măsurată la aceeași λ ca I_0); μ/ρ - coeficient masic de absorbție a radiațiilor X de lungime de undă λ , în proba cu densitate ρ (valori date în tabele); x - grosimea stratului absorbant.

Spre deosebire de alte domenii spectrale, absorbția razelor X este un fenomen atomic, fiind independent de starea chimică a atomului absorbant (stare elementară sau într-o combinație anorganică sau organică).

Difracția razelor X. Razele X pot suferi fenomenul de difracție, la fel ca și radiațiile luminoase. Ca rețele de difracție se utilizează cristalele deoarece acestea au constantele reticulare de același ordin de mărime cu lungimea de undă a razelor.

W.L.Bragg a explicat difracția razelor X într-un cristal ca "reflexia" unui fascicul de radiații pe un set de plane atomice paralele de indici h, k, l , separate prin distanța interplanară d_{hkl} , fig.23.3.

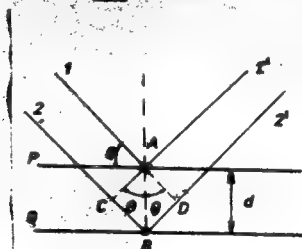


Figura 23.3. Difracția razelor X pe plane cristaline.

Pe aceste plane atomice cade, sub unghiul de incidență θ , un fascicul paralel și monocromatic de radiații X. Radiațiile X sînt împrăștiate de atomii rețelei cristaline în toate direcțiile. Radiațiile reflectate de diferite planuri (P,Q) interferează, intensificîndu-se sau anihilîndu-se reciproc, în funcție de diferența de drum optic.

O interferență pozitivă, deci un maxim de intensitate al radiației difractate, se produce atunci cînd diferența de drum parcurs este egală cu lungimea de undă a radiațiilor X, sau un multiplu al acesteia:

$$CB + BD = n\lambda$$

$$CB = BD = AB \cdot \sin \theta = d \cdot \sin \theta$$

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Acastă relație cunoscută sub numele de relația Bragg exprimă condiția pentru un maxim de difracție, stabilind că,

dacă λ este constant, imaginea liniei de difracție (dată prin unghiul de reflexie θ) depinde numai de distanța interplanară d , proprie planului de reflexie din celula elementară a cristalului respectiv.

Numărul n se numește ordin de difracție și poate lua orice valoare întreagă pentru care $\sin \theta \leq 1$.

23.2. Aparatura utilizată în analiza cu raze X

Aparatura utilizată în spectrometria de radiații X cuprinde trei părți principale: sursa de excitare, dispozitivul analizor de radiații X și sistemul electronic de măsurare.

Sursa de excitare este constituită dintr-un tub Röntgen alimentat de un generator de înaltă tensiune (40-100 KV) (fig.23.1) Anodii tubului pot fi construiți din Cu, Rh, Cr, Mo, W.

Potențialul de excitare (V_{crit}) al unui tub variază cu natura materialului țintă anodic (crește cu numărul atomic al elementului respectiv), de exemplu pentru Mo ($z=42$), $V=20$ KV, Cu ($z=29$), $V=8,86$ KV, Co ($z=27$), $V=7,91$ KV, Cr ($z=24$), $V=5,98$ KV. Practic, potențialul optim de lucru trebuie să depășească de aproximativ 3-4 ori potențialul de excitare pentru orice material anticatod și orice serii de linii.

Lungimile de undă ale radiațiilor $K\beta$ și $K\alpha$ sînt caracteristice materialului utilizat drept anticatod (Tab.23.1)

Tabelul 23.1. Lungimi de undă caracteristice metalelor folosite ca anticatod.

$\lambda, \text{\AA}$	Metal anticatod				
	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
$K\beta$	0,63225	1,39217	1,62073	1,75653	2,08479
$\frac{2K\alpha_1 + K\alpha_2}{3}$	0,7107	1,5418	1,7902	1,9373	2,2909

Dispozitivul analizor de radiații X. În spectrometria de radiații X se utilizează două metode de analiză:

- metoda dispersiei radiațiilor X după lungimea de undă,
- metoda dispersiei radiațiilor X după energie.

Metoda dispersiei după lungimea de undă se bazează pe reflexia selectivă a radiațiilor X pe cristale analizoare conform relației lui Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$).

Principiul de funcționare al unui astfel de aparat, utilizat pentru analiza prin emisie (secundară) și absorbție a razelor X este prezentat în fig.23.4.

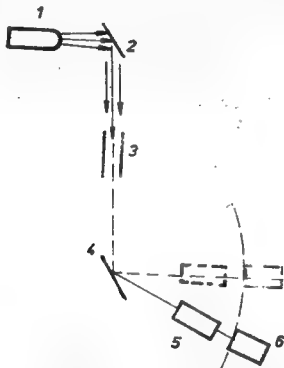


Figura 23.4. Principiul de detectare a radiațiilor X.

1.tub de raze X; 2-proba (emisie secundară)
3-colimator; 4-cristal analizor; 5-celulă de absorbție; 6-detector.

Cristalul analizor are rolul de a separa radiațiile caracteristice primite de la proba excitată. El este așezat în centrul unui cerc gradat (goniometru) pe marginea căruia se mișcă cu viteză constantă un dispozitiv ce poartă detectorul.

Cristalul analizor se alege în așa fel încât fluorescența proprie să nu se suprapună peste cea a atomilor probei. Alegerea celui mai bun cristal analizor depinde de eficiența de reflexie a acestuia (maximă pentru LiF, NaCl) și de rezoluția lui față de lungimile de undă analizate (rezoluție mare au topazul, cuarțul, tab.23.2.).

În aparatele moderne se folosește cristalul analizor curbat care concentrează întreaga cantitate de energie radiantă primită de la probă într-un punct care se află pe cercul goniometrului, respectiv la detector.

Ca detectori de radiații X se pot folosi placa fotografică sau detectori care convertesc radiațiile X în impulsuri electrice.

Tabelul 23.2. Cristale analizoare și domeniul de utilizare

Nr. crt.	Denumirea comercială	Denumirea chimică	Distanța inter-planară (Å)	Domeniul de utilizare
1.	Topaz	Fluosilicat de Al	2,7120	V(23)-U(92)
2.	LiF	Fluorură de litiu	4,0267	K(19)-U(92)
3.	NaCl	Clorură de sodiu	5,6410	Cl(17)-U(92)
4.	PET	Pentaeritritol	8,750	Al(13)-Sc(21)
5.	ADP	Fosfat secundar de NH_4^+	10,64	Mg(12)-Ba(56)
6.	LMYR	Miristat de Pb	80,50	F(9) -Na(11)
7.	LS	Stearat de Pb	100,70	F(9) -Na(11)

Metoda de analiză prin dispersia razelor X după lungimea de undă are limita de detecție de 10^{-1} - $10^{-2}\%$ pentru elementele ușoare din perioada a 2-a și de ordinul $10^{-3}\%$ pentru cele din perioada a 3-a. Metoda prevede o rezoluție spectrală bună și un raport semnal/zgomot eficient.

Metoda dispersiei radiațiilor X după energie este mult utilizată în prezent și se bazează pe folosirea unor detectori pentru care intensitatea semnalului de ieșire este proporțională cu energia cuantei incidente. Dacă se măsoară intensitatea semnalului de ieșire din detector, cu ajutorul unui analizor care măsoară înălțimea pulsurilor, se poate determina cantitativ energia cuantei de radiații X: $E = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$, în care h este constanta lui Plank, c -viteza luminii.

În fig.23.5. se prezintă schema bloc a unei instalații de analiză prin metoda dispersiei radiațiilor X după energie.

Detectorii sînt dispozitive care convertesc radiațiile X în impulsuri electrice și pot fi de mai multe feluri: detectori cu gaz, detectori cu scintilație, detectori semiconductori.

În detectorii cu gaz, sub acțiunea razelor X, gazul de umplutură a contorului suferă o ionizare parțială care se poate amplifica prin aplicarea unui cîmp electric între anod și peretele catodic al contorului. Cantitatea ionilor formați este o măsură a energiei radiațiilor X. După mărirea amplificării, care crește cu intensitatea cîmpului electric existent, detectorii cu

gaz se împart în:

- detectori Geiger-Müller (G-M) cu un grad mare de amplificare,
- detectori proporționali, cu amplificare moderată.

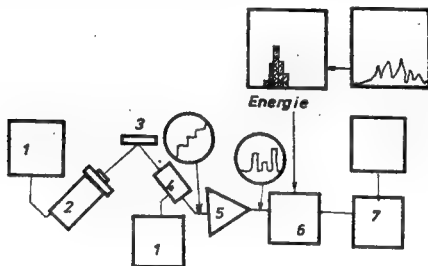


Figura 23.5. Schema bloc a unei instalații de analiză prin metoda dispersiei radiațiilor X după energie.

1-alimentare înaltă tensiune; 2-tub de raze X; 3-probă;
4-detector Si(Li); 5-amplificator; 6-analizor cu calculator
7-sistem de ieșire.

Comparativ cu metoda dispersiei după lungimea de undă, prin metoda dispersiei după energie se pot obține valori mai mari ale intensității radiațiilor X, de aceea metoda se recomandă atunci când radiațiile X generate au intensitate scăzută, pentru analiza probelor în film subțire, pentru măsurători la lungimi de undă mici.

Dintre dezavantajele metodei reținem: rezoluție scăzută a spectrelor, limita de detecție redusă, raport semnal/zgomot de fond mic.

Sistemul electronic de măsurare cuprinde, în general, o sursă de tensiune stabilizată, care permite stabilirea unei interdependențe între timp, impulsuri și un circuit de măsură a raportului de integrare a semnalului digital de la detector.

Aceasta permite o înregistrare permanentă a lungimii de undă funcție de intensitate.

23.3. Determinări prin fluorescență cu raze X

Analiza prin fluorescență radiatiilor X este utilizată pentru determinarea compoziției chimice calitative și cantitative a probelor.

Principiul acestei metode constă în următoarele: un fascicol de radiații X de intensitate mare, dirijat asupra probei, produce o excitare a atomilor pe nivelele energetice interioare. Revenirea atomilor excitați la starea fundamentală se produce prin emisie de radiații X, de frecvență caracteristică fiecărei specii atomice.

Fenomenul se numește emisie secundară sau fluorescență de radiații X. Schema de principiu a unui spectrograf de fluorescență cu raze X este dată în fig.23.6.

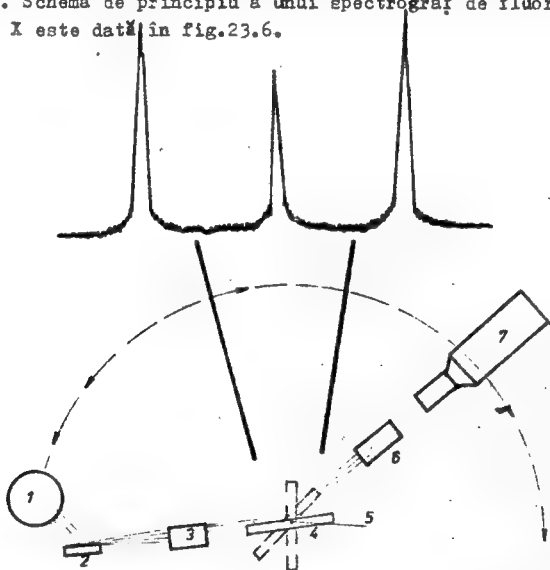


Figura 23.6. Principiul de funcționare a unui spectrograf de raze X.

1-tub de raze X; 2-probă; 3-colimator; 4-cristal analizor;
5-centrul de rotație al goniometrului; 6-colimator;
7-detector;

Analiza calitativă constă în identificarea elementelor după lungimile de undă ale radiațiilor X caracteristice. Identificarea pe baza unei singure linii poate fi eronată, fiind necesară confirmarea prezenței elementului de analizat și prin a doua linie (de ex. K_{α} , K_{β}).

Se pot analiza probe metalice plate, span sau pulberi, pastilate sau în topitură, precum și probe în soluții.

Analiza cantitativă se bazează pe faptul că intensitatea radiației X emisă de elementul excitat este funcție de concentrația acestuia în probă, de distribuția spectrală a radiației primare și de absorbția radiației primare și caracteristice în probă. Metoda poate fi aplicată dacă sînt îndeplinite următoarele condiții:

- sursa de raze X primare să fie constantă;
- geometria drumului razelor X să nu se modifice;
- secțiunea fasciculului de raze X primare să fie constantă;
- detectorul să redea corect proporționalitatea cuantelor incidente cu impulsurile înregistrate;
- fondul de radiații să fie foarte mic.

Pentru a elimina, a compensa sau a diminua devierile de la proporționalitatea dintre intensitatea radiațiilor și concentrație se pot utiliza o serie de metode:

- analiza cantitativă prin calcul;
- compararea cu o probă standard și trasarea curbei de etalonare;
- adăugarea unui standard intern;
- adăugarea unei cantități cunoscute din elementul de dozat;
- diluarea probei.

Analiza cantitativă prin calcul constă în deducerea unor ecuații matematice pentru determinarea tuturor coeficienților de corecție a efectelor de matrice și analiză a elementelor necunoscute.

Analiza prin metoda curbei de etalonare se utilizează

atunci cînd probele necunoscute și standardele au aceeași compoziție elementară și sînt uniforme; ea constă în prepararea unor standarde de concentrație numoscultă, măsurarea intensității elementului de dozat și trasarea graficalui intensitate-concentrație pentru acel element. În fig.23.7. sînt prezentate curbele de etalonare pentru diferite elemente în aliaje binare.

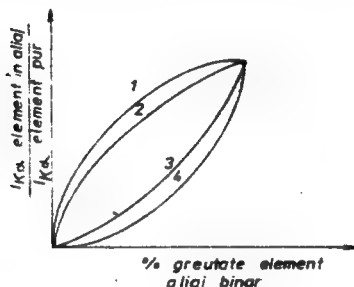


Figura 23.7. Curbe de etalonare.

- 1- Fe în aliaj Fe-Ni
- 2- Cr în aliaj Fe-Cr
- 3- Ni în aliaj Fe-Ni
- 4- Fe în aliaj Fe-Cr

În general curbele intensitate-concentrație nu sînt drepte datorită efectelor de absorbție sau întărire a radiației. Pentru obținerea unor curbe liniare se pot folosi domenii restrînse de concentrație, de ex. 2,5 - 3 %, utilizînd 3-4 standarde. După trasarea curbelor de etalonare, se compară intensitatea elementului respectiv dintr-o probă necunoscută cu valorile din curba de etalonare și se citește direct concentrația.

Metoda standardului intern se bazează pe folosirea unui alt element, adăugat în probă în cantitate cunoscută, pentru care poate fi determinată exact intensitatea radiației caracteristice; toate măsurătorile ulterioare asupra elementului de dozat se fac comparativ cu standardul intern:

$$I_{\text{st.int.}} / I_x = C_{\text{st.int.}} / C_x$$

Alegerea standardului intern este condiționată de o serie de cerințe: -să fie apropiat ca număr atomic de elementul de dozat; -să fie în formă stabilă, accesibil; -maximul său să se separe suficient de cel al elementului de dozat;

-să nu fie prezent în proba inițială sau în anodul tubului Röntgen.

Metoda adăosului unei cantități cunoscute de element de dozat este un caz particular al metodei standardului intern și se utilizează atunci când nu există un standard intern accesibil.

Dacă I_x este intensitatea elementului aflat în probă în concentrație $x\%$ și I_{x+c} , intensitatea elementului în concentrație $(x+c)\%$, atunci este valabilă relația:

$$I_x / I_{x+c} = x / x+c$$

Pentru obținerea unor rezultate corecte trebuie ca $c \leq 5\%$ din cantitatea elementului de dozat din probă.

Metoda diluției cu apă sau alți solvenți conduce la micșorarea efectelor de absorbție ale matricei, dar micșorează intensitatea liniei analitice și nu se utilizează dacă linia caracteristică este slabă.

Spectrometria de fluorescență a razelor X este utilizată cu bune rezultate în industria metalurgică, construcții de mașini, la analiza metalelor și aliajelor: dozarea Cu, Cd, Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Th, U, Zn din aliaje pe bază de fier, cupru, aluminiu (sensibilitatea crește considerabil dacă se separă constituentul major).

Numeroase aplicații se referă la determinarea directă a Cs, Ge, Nb, Rb, Ta, Th, U, etc. din roci, minereuri, minerale, soluri.

Mediile organice ca petrol, uleiuri lubrefiante, esențe formează obiectul unor studii asupra elementelor: Be, Br, Ca, Fe, Ni, Pb, S, V, Zn. Dozarea poate fi uneori efectuată direct pe proba lichidă, fără un tratament prealabil. Mineralizarea probei prin calcinare permite dozarea urmelor de ordinul 1 ppm.

În probe biologice, țesuturi vegetale și animale, produse alimentare, reduse la starea de cenușă, s-au dozat: Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, Zn.

Comparativ cu tehnicile clasice de analiză, metoda spectrometriei de fluorescență cu raze X prezintă următoarele avantaje:

- este nedistructivă, analiza putînd fi repetată pe aceleași probe;
- necesită timp scurt de analiză;
- se pretează ușor la automatizare, cu posibilitatea măririi preciziei și sensibilității analizei;
- se elimină separarea componentelor probei, necesară în metodele clasice de analiză.

Ca dezavantaje ale metodei se menționează:

- nu se pot determina elemente cu $z < 8$;
- este necesară o aparatură complicată și scumpă.

23.3.1. Determinarea iodului din soluțiile de prelucrare fotografică prin analiză de fluorescență X.

În general soluțiile de dezvoltare fotografică conțin cantități foarte mici de iodură de potasiu, variația concentrației acesteia avînd o mare influență asupra vitezei și capacității de voalare a filmelor.

Pentru determinarea rapidă a iodurii din soluțiile de dezvoltare se poate utiliza spectrometria de fluorescență X, dacă iodura este concentrată înainte de analiză prin precipitare cu un mic exces de azotat de argint. Precipitatul amestecului de halogenuri este analizat față de un standard cunoscut. Pot fi determinate concentrații mai mici de 1 mg/l cu o deviație standard de aprox. 4 %.

Aparatura folosită: -spectrograf de raze X; -tub cu anticatod de wolfram (56 KV, 40 mA); -cristal analizor: fluorură de litiu; -detector de radiații: contor proporțional cu scintilație.

Modul de lucru. O probă de 250 ml soluție fotografică se acidulează cu 50 ml H_2SO_4 18 N, se adaugă 1-2 picături spumant (pentru îndepărtarea dezvoltantului) și se agită rapid cu un agitator magnetic. Se adaugă încet 50 ml soluție de $AgNO_3$ 0,001 N amestecul este agitat 5 minute și filtrat pe creuzet filtrant. Precipitatul, spălat cu acetonă, după uscare, este plasat în suportul pentru probe al spectrografului. Se determină viteza netă

de înregistrare a impulsurilor, ca diferența dintre viteza de înregistrare (număr de impulsuri pe secundă) pentru radiația K_{α} a iodurii ($2\theta = 12,40^{\circ}$) și pentru fond ($2\theta = 12,90^{\circ}$) (fig.23.8.).

Viteza de înregistrare a impulsurilor este convertită în mg/l cu ajutorul unei curbe de etalonare corespunzătoare.

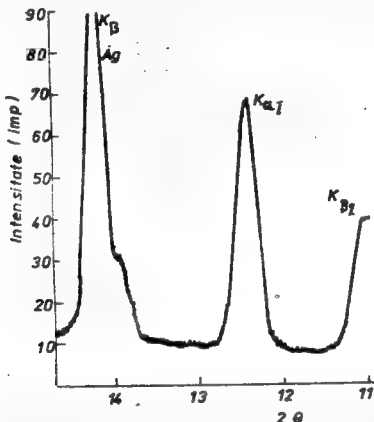


Figura 23.8. Reprezentare parțială a spectrului de fluorescență X pentru precipitatul AgI-AgBr.

Numărul de impulsuri pe secundă pentru probe cu un conținut de 1-20 mg/l este cuprins între 180-230 pentru fond și 250-2000 pentru linia K_{α} a iodurii, numărul total de impulsuri fiind de 6400-12.800 pentru fond și 12.800-51.200 pentru K_{α} .

Curba de etalonare se trasează în urma analizei unor probe cu conținut cunoscut de KI (tab.23.4, și fig.23.9)

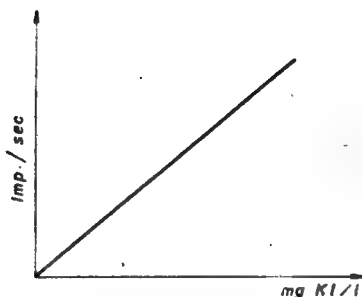


Figura 23.9. Curbă de etalonare la determinarea iodurii prin fluorescența razelor X.

Tabelul 23.3. Curbă de etalonare la determinarea iodurii prin fluorescența razelor X

KI, mg/l	5,0	10,0	15,0	20,0
Impulsuri nete	640	1266	1899	2554
pe secundă	638	1211	1892	2523

23.3.2. Determinarea fierului, cromului și nichelului din oțeluri prin analiză de fluorescență X în probe de soluție.

Metodele de analiză a oțelurilor inoxidabile bazate pe măsurarea fluorescenței razelor X utilizează probe solide cu aria suprafeței determinată și bine finisată. Aceste metode prezintă dezavantajul efectului de interferență a elementelor; eroarea de determinare poate fi compensată fie prin calcule matematice fie prin utilizarea de curbe de etalonare separate, pentru fiecare tip de aliaj utilizat, ceea ce necesită un număr mare de etaloane. De asemenea metodele probei solide nu pot fi adaptate la strugituri, așchii sau pulberi.

Analiza în soluție elimină aceste inconveniente, simplificând determinările; în plus, mărimea probei pentru analiză poate fi redusă de câteva sute de ori.

Aparatura utilizată

- spectrograf de raze X; -tub cu anticatod de wolfram (lucrează

la 50 KV și 40 mA); -cristal analizor de fluorură de litiu;
- detectoride radiații: contor Geiger umplut cu argon și contor proporțional cu scintilație.

Modul de lucru. Proba de oțel inoxidabil (sau aliaj nichel-crom) cântărind 0,5 g se dizolvă în 10 ml apă regală, se adaugă câteva picături de acid fluorhidric, 8 ml acid percloric și soluția se evaporă pînă la vapori albi. După răcire, proba se aduce cantitativ la flacon cotat de 100 ml cu apă distilată și cca. 10 ml soluție se introduce în cuva pentru probe a spectrografului de raze X.

Se măsoară timpul necesar pentru a înregistra un număr de 25.600 impulsuri la contorul Geiger (sau 102.400 impulsuri la contorul proporțional) pentru liniile $K\alpha$ ale fierului, cromului nichelului și fondului. Se calculează apoi raportul intensității unui element față de intensitatea fondului (raportul dintre numărul de impulsuri pe secundă pentru fiecare element plus fond și numărul de impulsuri pe secundă pentru fond). Cu ajutorul unor curbe de etalonare (pregătite dintr-o probă etalon), se reprezintă valorile raportului intensităților funcție de concentrație (mg/ml), se determină conținutul procentual de fier, crom, nichel în oțelul analizat.

Limitele de detecție pentru cele două tipuri de contoare utilizate sînt date în tabelul 23.4.

	Contor	
	Geiger	Proporțional
Fe	0,1	0,05
Cr	0,1	0,03
Ni	0,1	0,05

Tab.23.4. Limite de detecție, mg/ml

analizei

În tabelul 23.5 sînt prezentate rezultatele unor probe de oțeluri.

Nr. probei	% Fe	% Cr	% Ni
1	84,5	14,1	0,16
2	70,8	18,2	9,3
3	93,1	5,5	0,08
4	15,3	16,9	64,3

Tab.23.5.

23.3.4. Determinarea nichelului din probe de petrol prin fluorescență de raze X
(metoda standardului intern)

Determinarea cantitativă a nichelului din diferite probe de petrol prezintă un interes teoretic și practic considerabil (chiar urme de nichel pot otrăvi catalizatorii la prelucrarea petrolului).

Metoda standardului intern, prin spectrometria razelor X, prezintă avantajul că este o metodă directă de determinare (nu este necesară calcinarea probei la cenușă), minimizează efectele matricei și variațiile tubului de emisie a razelor X, asigurând o precizie ridicată și accesibilitate pentru un mare număr de probe uleioase .

Aparatura

- Spectrograf de raze X, ajustat pentru intensitatea maximă a liniei K_{α} a nichelului; -cristal analizor de fluorură de litiu; -detector de radiații de fluorescență X; contor Geiger.

Modul de lucru. Probele standard se prepară utilizând etaloane metalo-organice cu un conținut de 6% metal (nichel și cobalt). În ulei lubrefiant (SAE 30) se adaugă etalon de nichel pentru a obține concentrația dorită și o cantitate de 0,174 % etalon de cobalt. În probele de analizat se adaugă etalon de cobalt în același mod ca în probele standard. Probele se agită energic (mecanic) pentru a realiza o bună amestecare (cele foarte viscoase trebuie încălzite la 100°C).

Se localizează liniile K_{α} pentru cobalt și nichel. Se determină, pentru standarde și probe, timpul necesar pentru a acumula 32.000 impulsuri la contorul Geiger, pentru liniile K_{α} ale cobaltului și nichelului și pentru fond, aceste valori fiind apoi convertite în impulsuri pe secundă.

Se scade intensitatea fondului din intensitățile liniilor K_{α} pentru nichel și cobalt și se calculează raportul $R = I_{Co}/I_{Ni}$ pentru fiecare standard sau probă analizată.

Pentru cazul ideal, cantitatea de nichel din probe se calculează cu relația: $Ni(ppm) = K/R$, unde K este o constantă, cu condiția ca în fiecare probă să se adauge aceeași concentrație a standardului intern.

24. METODE BAZATE PE DIFUZIA LUMINII DETERMINARI NEFELOMETRICE SI TURBIDIMETRICE

24.1. Generalități. principiul metodei

Difuzia este împrăștierea radiației datorită neomogenității mediului (gaz, lichid, solid). Din punct de vedere analitic are importanță difuzia cauzată de particule solide (precipitate, suspensii, emulsii).

Dacă se consideră un flux luminos de intensitate I_0 care cade asupra unei cuve în care se găsește o soluție cu particule coloidale (fig.24.1.), atunci o parte din radiațiile incidente sînt absorbite și o parte sînt difuzate de către particulele în suspensie, astfel că pe direcția fascicolului incident la ieșirea din soluție se poate observa fascicolul transmis cu intensitatea I_t , iar pe o direcție perpendiculară se va putea observa lumina difuzată de către particule avînd intensitatea I_d .

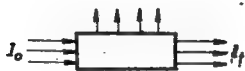


Figura 24.1. Transmiterea și difuzia luminii de către o soluție tulbură.

Intensitatea luminii difuzate se supune ecuației lui Rayleigh care sub formă simplificată este dată de relația:

$$I_d = I_0 \cdot K \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4 \cdot r^2} \quad , \quad \text{în care:}$$

N - este numărul de particule în volumul dat; V -volumul unei particule; λ -lungimea de undă a radiației incidente; K - este o mărime care depinde de indicele de refracție al particulelor și al mediului de dispersie și de unghiul sub care se face observarea și va fi constantă pentru un anumit tip de soluție coloidală, dacă observarea se face sub același unghi; r -distanța pînă la observator.

Rezultă că intensitatea fascicolului luminos difuzat depinde de numărul de particule și de volumul acestora și dacă la obținerea suspensiei se lucrează în condiții menținute riguros identice pentru a obține particule de aceeași dimensiune ($V = \text{const.}$) atunci pentru o anumită lungime de undă intensitatea va fi proporțională cu N , deci concentrația.

Metoda nefelometrică de analiză (tyndalometria) are la bază măsurarea fascicolului luminos difuzat pe o direcție ce face un unghi ce cea a fascicolului luminos incident.

Intensitatea fascicolului luminos transmis I_t depinde de intensitatea celui incident I_0 după o lege analoagă celei de la absorbție dată de Lambert-Beer:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\tau l}$$

unde: τ - este coeficientul de turbiditate și l - este grosimea straturii de suspensie.

Pentru suspensii foarte diluate τ este dat de relația:

$$\tau = K \cdot \frac{c \cdot d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4}$$

unde c - este concentrația; d - diametrul mediu al particulei; λ - lungimea de undă; K - constantă de proporționalitate care depinde de natura suspensiei și de metoda de măsurare; α - o constantă care depinde de metodă.

Relația de mai sus arată că pentru suspensii de particule de aceeași natură obținute în condiții riguros similare pentru a forma particule de același diametru și măsurate în aceleași condiții α , K , d , λ se pot considera constante și prin urmare

τ este proporțional cu concentrația particulelor în suspensie

$\tau = K \cdot c$, rezultă prin urmare:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-K' \cdot c \cdot l}$$

unde K' conține și trecerea la logaritmi zecimali. Dacă se notează $\log I_0 / I_t = S$ se obține turbiditatea ca mărime analoagă absorbției optice:

$$S = K' \cdot c \cdot l$$

Relația se aplică doar soluțiilor diluate, la prepararea cărora s-au menținut condiții stricte pentru obținerea unor suspensii omogene cu particule de aceleași dimensiuni.

Măsurarea fluxului luminos transmis pe direcția fasciculului inițial de către soluția coloidală sau suspensie stă la baza metodei turbidimetrice de analiză.

24.2. Aparatura

Datorită analogiei care există între turbiditate și absorbantă, în general, tehnica de lucru și aparatura folosită în turbidimetrie și nefelometrie este similară celor din absorbțimetrie.

În turbidimetrie se pot folosi aparate vizuale de construcție simplă asemănătoare celor utilizate în analizele fotometrice. Intensitatea transmisă prin soluția de determinat este comparată cu intensitatea unui fascicol de referință trecut printr-un standard care constă într-o placă de sticlă mată.

Cu anumite modificări care să asigure o iluminare laterală a probei astfel încât să se poată observa radiațiile difuzate, fotometrul vizual se poate folosi și pentru măsurători nefelometrice. Tot pentru măsurători nefelometrice se pot utiliza și dispozitive fotoelectrice cu iluminare laterală a probei de tipul celui prezentat la metoda fluorimetrică.

Schema optică a dispozitivului pentru măsurători nefelometrice tip TK care se atașează spectrofotometrului monofascicul este dată în figura 24.2.

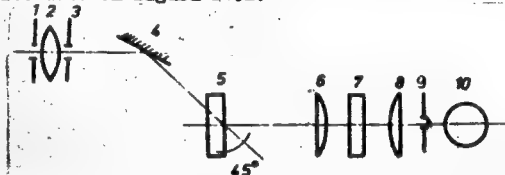


Fig.24.2. Schema optică a accesoriului TK pentru măsurători nefelometrice atașat unui Spekol.

Lumina monocromatică pornind de la fanta de ieșire (1) a monocromatorului, intră prin lentila biconvexă (2) în dispozitivul de măsurare nefelometric. Oglinda (4) îndreaptă radiațiile către cuva cu probă (5) iar observarea radiațiilor difuzate se face sub un unghi de 45° în raport cu fascicolul incident. Radiațiile difuzate ajung prin intermediul lentilelor plan convexe (6) și (8) la fotocelula (10). Diafragmele reglabile (3) și (9) limitează unghiul solid sub care sînt preluate radiațiile iar între lentilele (6) și (8) se poate introduce un filtru (7) de absorbție sau interferență care după caz, să oprească eventualele radiații de fluorescență de la probă. În calea fascicolului luminos se introduc pe rînd proba de măsurat și standardul de turbiditate, aparatul utilizînd drept standard o sticlă cu turbiditate medie ce este dependentă de lungimea de undă. Este necesară o etalonare în funcție de concentrația valorii obținute în comparație cu standardul de turbiditate pentru o serie etalon la o anumită lungime de undă.

La aparatul Spekol există un accesoriu cu indicativul T₁ cu care se pot efectua măsurători nefelometrice pentru probe ce se află în eprubete. Acestea se introduc într-un compartiment umplut cu apă distilată curată și filtrată în prealabil. Etalonarea se face în raport cu o suspensie standard de BaSO₄.

Domeniul de aplicație al nefelometriei și turbidimetriei este mai restrîns decît al spectrofotometriei însă comparabil din punct de vedere al exactității și sensibilității.

Cînd suspensia este densă se alege metoda turbidimetrică iar pentru suspensii în concentrații mici se alege metoda nefelometrică. De asemenea metoda nefelometrică se aplică și atunci cînd soluția este colorată. În cazul suspensiilor colorate, alături de fenomenele de difuziune date de particulele solide vor apărea și fenomene de absorbție date de colorația suspensiei.

24.3. Determinări turbidimetrice

24.3.1. Dozarea turbidimetrică a ionului sulfat din apa potabilă sau industrială

Principiul metodei se bazează pe determinarea turbidității probei de apă care conține ionul SO_4^{2-} trataă cu cristale de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pentru a obține rezultate reproductibile condițiile de lucru: temperatura, mărimea cristalelor de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ agitare, timpul de repaos, trebuie să fie menținute constante atât în soluția curbei de etalonare cât și în probele de analizat. Reactivi:

- Soluția standard de sulfat - se diluează 10,41 ml soluție titrată de H_2SO_4 0,02 N la 100 ml cu apă distilată. Se poate folosi de asemenea o soluție de sulfat de sodiu: 0,1479 g Na_2SO_4 se usucă la 105°C și se diluează la 1000 ml cu apă distilată. Ambele soluții conțin 0,1 mg SO_4^{2-} pe 1 ml.
- Soluție acidă de NaCl (NaCl-Acid) - se dizolvă 240 g NaCl în apă distilată care conține 20 ml HCl concentrat și se diluează la 1000 ml;
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - se pulverizează reactivul, se cerne și se utilizează cristalele cu dimensiunile de 20-30 mesh;
- Glicerină - soluție 1:1 în volume

Modul de lucru. Se pregătesc 7 pahare de 100 ml care se numerotează. Dacă este necesar se îndepărtează prin filtrare suspensiile grosiere din apa analizată.

Se pipetează un volum de apă de analizat care poate conține de la 0,5-3 mg SO_4^{2-} și se aduce volumul la 50 ml cu apă distilată. Se pregătește o probă martor constând în 50 ml apă distilată. Pentru curba de etalonare se întrebuintează soluția standard de sulfat de la 0,25-0,3 mg, iar volumele corespunzătoare se aduc la 50 ml cu apă distilată.

Proba de analizat, martorul, standardele se tratează în continuare în mod similar. Se pipetează câte 10 ml reactiv NaCl-HCl și se agită. Se adaugă 0,25-0,3 mg cristale de sulfat de bariu și se agită un minut, după care se lasă în repaus 4 minute și se agită din nou 13 secunde.

Se preferă o agitare de tip electromagnetic sau de alt

tip automată care să asigure o viteză constantă de agitare. Se citește turbiditatea în domeniul de lungime de undă 380-425 nm în celule de cel puțin 1 cm, preferabil 4-5 cm.

Se construiește curba de etalonare trecând în abscisă concentrația SO_4^{2-} în p.p.m și în ordonată turbiditatea S. Folosind curba de etalonare se află cantitatea de SO_4^{2-} din proba analizată și se calculează SO_4^{2-} în mg/l.

Observație Glicerina se poate înlocui cu zahăr sau glucoză (200-300 g la 1000 ml), gelatină alimentară sau amidon dizolvat în apă caldută (10 g în 1000 ml). Se va adăuga la astfel de soluție 1 g fenol pentru a împiedica fermentația. Se poate lucra și fără coloid de protecție, dar depunerea suspensiilor este mai rapidă.

Anexa 1

Potențialele de semitreaptă pentru unii ioni metalici
anioni și substanțe organice

Compuși	Electrolit de bază	$E_{1/2}^V$ (ESC)
1	2	3
Al^{3+}	$IaCl$ 0,1 M	- 2,1
Bi^{3+}	HNO_3 1 M	- 0,1
Ca^{2+}	$(C_2H_5)_4NI$ (0,1M în soluție alcoolică 80 %)	- 2,2
Ca^{2+}	KNO_3 1M (HNO_3 1M)	- 0,586
	KCl 1M	- 0,64
	KCl 0,1 M	- 0,60
Co^{2+}	KNO_3 0,1 M	+ 0,02
	KCl 0,1 M	- 1,2
Cr^{3+}	Piridină 0,1M + $Py.HCl$ 0,1M	- 2,1
Cu^{2+}	KCl 0,1 M	+ 0,04
Fe^{2+}	KCl 0,1M ($BaCl_2$ 0,1M)	- 1,3
Fe^{3+}	Citrat de sodiu 0,5 M	- 0,35
Ge^{4+}	NH_4Cl 1M + NH_4OH 0,5 M	- 1,45
K^+	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 M	- 2,13
Id^+	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 M	- 2,31
Mn^{2+}	NH_4OH 1 M + NH_4Cl 1 M	- 1,45
	KCl 0,1 M	- 1,51
Na^+	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 M	- 2,11
Ni^{2+}	KCl 0,01 M . . . 1 M	- 1,1
Pb^{2+}	KNO_3 1 M	- 0,405
	Tartrat de sodiu (pH=9)	- 0,50
	KCl 0,1 M	- 0,40
	$NaOH$ 1 M	- 0,76
Sn^{4+}	NH_4Cl 4 M + HCl 1M	- 0,25
Sr^{2+}	$N(CH_3)_4I$ 0,1 M	- 2,11
Tl^+	KNO_3 1 M	- 0,505
	NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M	- 0,519
Ti^{3+}	Acid tartric 0,2 M	- 0,28

Anexa 1 (continuare)

1	2	3
Zn^{2+}	KNO_3 1 M	-1,012
	NH_4OH 2M + NH_4Cl 2M	-1,43
	Tartrat de sodiu 0,5M (pH=9)	-1,45
	KCl 0,1 M	-1,00
Anioni		
Cl^-	NaOH 0,1 M	-0,45
NO_3^-	KCl 0,1 M + HCl 0,01 M	-0,91
H_2O_2	NaOH pH=13,5	-0,98
S	Py + CH_3COONa 1 M	-0,7
SCN^-	NaOH 1 M	+0,18
HS^-	NaOH 0,1 M	-0,70
SO_3^{2-}	HNO_3 0,1 M	-0,38
$S_2O_4^{2-}$	$(NH_4)_2HPO_4$ 1M + NH_4OH 1M	-0,43
$S_2O_8^{2-}$	Na_2SO_4 $10^{-3}M$	-0,5
Compuși organici		
Acetonă	NH_4Cl 0,1 M + $LiCl$ 0,1 M	-1,7
Acid ascorbic	Tampon Britton-Robinson (pH=7)	-0,06
	" pH=9	-0,13
	" pH=12	-0,51
Acid picolinic	HCl 0,1 M	-0,89
Acid nicotinic	HCl 0,1 M	-1,12
Acid chinolinic	HCl 0,1 M	-0,82
Acid o-ftalic	Tampon acetat (pH=3,6)	-1,33
Acid oxalic	NH_4Cl 0,1 M	-1,0
Acid cloracetat	Tampon amoniacal	-0,84
	pH=8,2	-1,57
Acid tioglicolic	Tampon amoniacal (pH=10,1)	-0,55
Aldehida formică	$LiOH$ 0,1 M + $LiCl$ 0,1 M	-1,56
Aldehidă acetică	$LiOH$ 0,1 M	-1,64
Aldehidă benzoică	H_2SO_4 0,1 M	-0,92
Cistină - cisteină	HCl 0,1 M	-0,05
		-0,7

Annexa 1 (continuare)

1	2	3
Chinolina	NH_4Cl 0,1 M	-1,06; -1,64
	LiCl 0,1 M	-1,28; -1,74
	LiOH 0,1 M	-1,37; -1,57
8-hidroxichinolina	Tampon amoniacal pH=10	-1,46
nitrozo- naftol	Tampon amoniacal pH=9,9	-0,33
nitro naftalina	CH_3COONa 0,4M in CH_3OH	-0,55; -1,05
Nitrobenzen	Tampon amoniacal pH=9	-0,20
Piridina	KCl 0,1 M	-1,49
	KCl 0,1 M + NH_4OH pH=8,7	-1,8
Papaverina	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 0,02 M	-1,95
Vitamina B_1 (tiamina)	KCl 0,1 M	-1,25
Vitamina B_2 (ribo- flavina)	KCl 0,1 M	-0,35
Vitamina B_6 (piri- doxina)	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$	-1,8
Vitamina B_{12} (ciano- cobalamina)	Tampon fosfat pH=7	-0,06; -1,02

Apexa 2

Idniile analitice și de control ale unor elemente

Ele- ment	Idniile analitice	Idniile de control	Ele- ment	Idniile analitice	Idniile de control
Ag	3280,6	3382,8	Mo	3132,5	3170,3
Al	3082,1 ; 3092,7	3944,0	Na	3302,3 ; 3302,9	
As	2349,8		Nb	2927,8 ; 3094,1	2950,8
Au	2775,9	2427,9	Ni	3414,7	3050,8
B	2496,7	4934,0	Os	2909,0 ; 3058,6	3267,9
Ba	4554,0		P	2553,2 ; 2554,9	2873,3
Be	2348,6		Pb	2883,0	
Bi	3076,7	2897,9	Pd	3404,5 ; 3421,2	3516,9
C	2476,5		Pt	2659,4	2733,9
Ca	3933,6 ; 3968,4	4226,7	Re	3460,4	
Cd	3261,0	3403,6	Rh	3323,0 ; 3396,8	3434,8
Ce	4012,3	3327,8	Ru	3498,94	
Co	3405,1	3553,0	Sb	2580,0	2877,9
Cr	4254,3 ; 4274,8	4289,7	Sc	2552,3 ; 4246,8	3353,7
Cu	3247,5 ; 3273,9		Si	2881,5	2516,1
Fe	2483,2 ; 3020,0	3021,0	Sn	2839,9 ; 3175,0	2863,3
Ga	2943,6	2874,2	Sr	4077,7 ; 4607,3	4215,5
Gd	3645,6		Ta	2714,6	2727,7
Ge	3039,0	2691,3	Te	2383,2 ; 2385,7	
Hf	3072,8 ; 3134,7		Th	2837,2	3188,1
In	3039,3	2710,2	Tl	3372,8 ; 3377,5	3192,0
Ir	3220,7 ; 3513,6		Tl	2767,8	2918,3
K	3446,7 ; 3447,7	4044,1	U	4241,6 ; 4244,3	2882,7
La	3337,4		V	3183,4 ; 3183,9	3185,3
La	3232,6	4602,8	W	2944,3 ; 2724,3	2724,3
Lu	4518,57		Y	3242,2 ; 3694,2	3216,6
Mg	2852,1	2795,6	Zn	3345,0	3302,5
Mn	2789,2	2576,1	Zr	3438,2	3279,2

Anexa 3

Elementele ce pot interfera liniile analitice

Element de analizat	Elemente ce interferă liniile analitice	Element de analizat	Elemente ce interferă liniile analitice
1	2	3	4
Ag	Mn, Mo, Ta, Th, V, Y (I)	Mn	Mg, Ta, W, Zr (I)
Al	Co, Mo, Th, V (I) Mg, Mo, Nb, Th, V (II)	Mo	Fe, Mn, Te, V (I)
As	In, Ti, W, Y (I)	Na	Cr, La, Y, Zn, Zr (I)
Au	Co, Cr, Mn, Nb, Ta, U, V (I)	Nb	Al, Co, Pt, V, W, Cu (I)
Ba	Cr, Ti, Zr (I)	Ni	Co, Th, Y, Zr (I)
Be	Ni, W (I)	P	Co, Nb, Y, Zr (I) Co, Nb, Ni, Ta, W (II)
Ca	Nb, Ti, V, Zr (I) Co, Sr, U, V, Zr (II)	Pb	Te, Mn, W (I)
Cd	Co, Nb, Sc, Th, Ti, V (I)	Pt	Cr, Ga, Nb, Ta, Th, U, V (I)
Co	Cr, Nb, Sc, Th, Ti, V (I)	Sb	Mn, Nb, Ta, Ni, W, Zr (I)
Cr	Mn, Nb, Ni, Ti, Zr (I) Co, Cu, La, Id, Nb, Ni (II)	Sc	Mo, Pt, Te, U, W (I) Fe, Mo, Nb, Ta, U, V (II)
Cu	Co, Cr, Fe, Mo, Nb, Ta (I) Co, Fe, Mn, Se, Th, Ti (II)	Si	Cd, Co, Ta (I)
Fe	Sn, V, W (I) Cr, Nb (II)	Sn	Cr, La, Mn, Th, U, V, W (I) Co, In, La, Mo, Te (II)
Ga	Co, Fe, La, Ni, U, V (I)	Sr	Ce, Cr, La, Mn, Ni, Ti, Y (I) La, Mn, Nb, V (II)
Ge	Fe, In, Mo, Nb, Sc, U, V (I)	Ta	Ni, Th, U (I)
In	Co, Cr, Fe, Ge, Nb, Th, V (I)	Te	Co, Cr, Fe (I), Cr, Te, U (II)
K	Co, Cr, Mo, Ni, V, Sr (I) Mo, Zr (II)	Th	Cd, Co, In, Mo, Ni, Sc, U, W (I)
La	Co, Cu, Fe, Mg, Ta, Th, U, W (I)	Ti	Co, Mo, Ta, W (I), Co, Mo, V, Zr (II)
Id	Co, Fe, Nb, Sb, Th, U, W (I)	U	Am, Co, Cu, Cr, Mo, Nb, P, V, W (I) Co, Nb, Ti, W (II)

Anexa 3 (continuare)

1	2	3	4
Mg	Fe, Mo, Nb, Zr (I)	V	Ca, Cr, Ta, W (I)
		W	Fe, Mn, Ta, Th, V(I), Nb, Ni (II)
		Zn	Ca, La, Mn, Mo, Ta, Th, V, Zr (I)
		Zr	Te, Nb, V, Y (II)

(I) influențează prima linie

(II) influențează a doua linie din anexa nr.2

BIBLIOGRAFIE GENERALA

1. L.Kekedy, "Analiza fizico-chimică", Ed.didactică și pedagogică, București, 1969.
2. C.Luca, Al.Duca, I.Al.Grișan, "Chimie analitică și analiză instrumentală", Ed.did.și pedag., București, 1983.
3. Al.Duca, Al.Nacu, Cl.Calu, "Chimie analitică și analiză instrumentală. Metode instrumentale de analiză și informare (vol.II), I.P.Iași, 1980.
4. E.Cordoș, "Analiza instrumentală", Univ.Cluj-Napoca, 1980.
5. Al.Duca, I.Antonescu, Gh.Țoroi, "Chimie analitică cantitativă" (manual practic, vol.II), IpP.Iași, 1979.
6. A.Nacu, "Metode fizice și fizico-chimice în analiza substanțelor în chimie anorganică", Ed.did.și ped., București, 1983.
7. Gr.Popa, S.Moldoveanu, "Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici", Ed.Tehnică, București, 1969.
8. I.Lupu, F.Grigorescu, L.Lupu, "Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini", Ed.Tehnică, București, 1986.
9. I.S.Fritz, "Quantitative analytical chemistry, Ed.Allen and Bacon Inc. Boston, 1974.
10. x x x Standard methods of Chemical analysis (vol.I,II) Ed.D.Van Nostrand Company, Inc, New York, 1963.
11. P.G.Jeffry, "Metode chimice de analiză a rocilor", Ed.Tehnică București, 1983.
12. G.Baiulescu, T.Născuțiu, "Metode fizice de analiză a urmelor", Ed.Tehnică, București, 1974.
13. S.Siggia, J.Gordon Hanna, "Quantitative organic analysis via funcțional groups", Ed.J.Wiley and Sons, New York, 1979.
14. L.Savici, "Aparate de analiză fizico-chimică", Ed.Tehnică, București, 1979.
15. M.Pinta, "Recherche et dosage des elements trace", Dunod, Paris, 1962.
16. M.Rusanovschi, Ad.Dragnea, "Analiza chimică textilă" (vol.I, II), Ed.Tehnică București, 1981.
17. D.Skoog, D.M.West, "Fundamental of analytical chemistry", Holt, Rinehart and Wintou, New York, 1976.

BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ

(Metode electrochimice de analiză)

18. J.L.Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1958.
19. D.R.Browning, *Méthodes electrochimiques d'analyse*, Ed.Masson et Cie, Paris, 1972.
20. G.C.Milner, *Coulometry in Analytical Chemistry*, Ed.Pergamon London, 1968.
21. O.Șnea, Metode potențimetrice în "Metode fizico-chimice de analiză în Chimia analitică", CDICP, București, vol.II, 1970.
22. C.Luca, pH-ul și aplicațiile lui, Ed.Tehnică, București, 1973.
23. L.Kekedy, Senzori electrochimici metalici și ioni selectivi, Ed.Acad.RSR, București, 1987.
24. L.Meits, *Polarographie Techniques* Interscience, New York, 1965.
25. P.Zuman, *Organic Polarographie Analysis*, Pergamon Press, Oxford, 1974.
26. G.E.Baiulescu, V.V.Coșofreț, Application of ion-selective membrane in organic analysis, Ellis Horwood Limited, New York, London, 1977.
27. J.Heyrovsky, J.Kůto, *Tratat de polarografie*, Ed.Acad.RSR, București, 1959.

(Metode de analiză prin spectrometrie atomică)

28. C.Vellon, *Atomic Emission Spectroscopy*, capit.VI în "Spectroscopic Methods for Elements, John Wiley, New York, 1978.
29. J.Mika, T.Török, *Analytical Emission Spectroscopy*, Ed. Butterworths, London, 1974.
30. D.Todor, Fotometria de flacără în "Metode fizico-chimice de analiză în Chimia analitică", vol.I, cap.II, CDICP, București, 1970.
31. M.Pinta, *Spectrometric d'absorption atomique*, Masson et Cie Paris, 1971.
32. E.P.Berlin, *Principle and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, New York, 1970.

33. L.S.Birks, X-ray Spectrochemical Analysis, Interscience, New York, 1969.
34. D.Ciomirtan, Metode de analiză cu raze X, în Metode fizice de analiză în Chimia analitică, vol.II, CDICP, 1970.
35. R.O.Miller, Spectrochemical analysis by X-ray-fluorescence, Plenum Press, New York, 1972.
36. E.Cordos, C.Manoliu, Spectrometria de absorbție și fluorescență atomică, Ed.Acad.RSR, București, 1984.

(Metode prin spectrometrie moleculară)

37. I.Hogea, V.Părășanu, Spectroscopia de absorbție în vizibil și ultraviolet, în "Metode fizice de analiză în Chimia analitică", vol.III, CDICP, București, 1970.
38. I.Pogany, M.Banciu, Metode fizice în Chimia organică, Ed. științifică, București, 1972.
39. E.B.Sandell, Colorimetric determination of traces of metals, Ed.III, Interscience Publishers, Inc, 1958.
40. Z.Marcenko, Fotometriceskii analiz., Moskva, 1975.
41. Rao C.N.R., Chemical Application of Infrared Spectroscopy, New York, Academic Press, 1963.
42. Rao C.N.R., Ultraviolet and Molecular Spectroscopy, M.C.Graw Hill, New York, 1962.
43. x x x Introducere în spectroscopia experimentală, Ed.Tehnică București, 1966.
44. L.M.Jackman, S.Sternhell, Application of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry, ed.a 2-a, Pergamon Press, Oxford, 1969.